

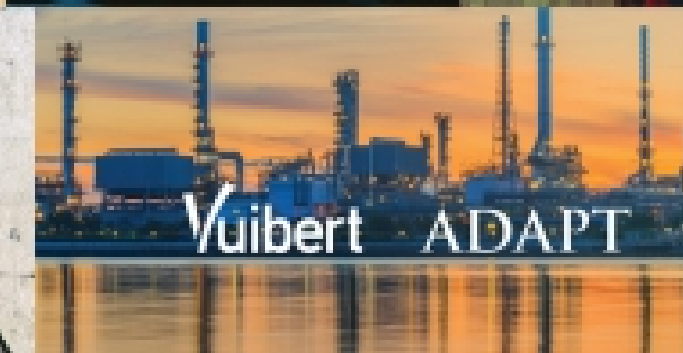
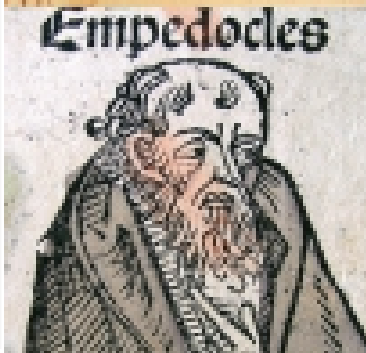
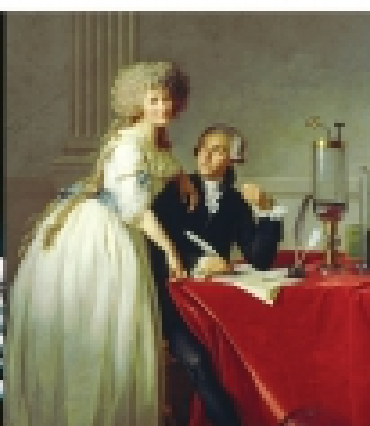
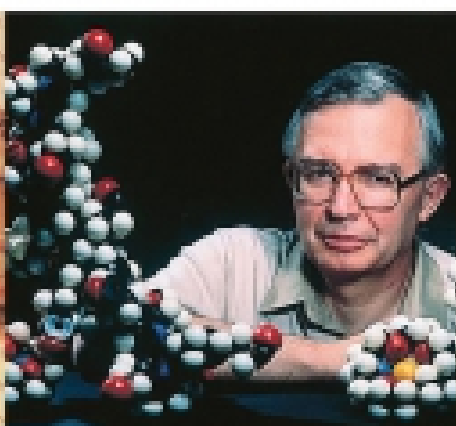


HISTOIRE DE LA CHIMIE

en 80 dates



Alain Sevin &
Christine Dezarnaud Dandine



Extrait du catalogue Vuibert Sciences

- Almanach de l'univers*, M. Rousselet, coédition ADAPT-SNES, 2013, 192 pages
Almanach de la biologie, M. Rousselet, coédition ADAPT-SNES, 2011, 192 pages
Histoire de l'alchimie, B. Joly, coédition ADAPT-SNES, 2013, 208 pages
Histoire de l'heure en France, J. Gapaillard, coédition ADAPT-SNES, 2011, 320 pages
L'Évolution c'est tout simple !, F. Douam, L.-M. Bobay, 2010, 128 pages
100 choses fondamentales dont vous ignoriez que vous les ignoriez, J. Barrow, 2010, 288 pages
Les Simpson et la science, M. Malaspina, 2008, 192 pages

Les auteurs

Alain Sevin est directeur de recherche émérite au CNRS. Il a été responsable du laboratoire de Chimie Organique Théorique de l'Université Pierre et Marie Curie (Paris) de 1983 à 1995, puis du laboratoire de Chimie Théorique (UPMC) jusqu'en 2004. Parallèlement à son activité de recherche, il enseigne la chimie appliquée et théorique à l'UPMC, à l'École polytechnique et à l'École nationale supérieure de techniques avancées (ENSTA).

Christine Dezarnaud Dandine, docteur en physique de l'UPMC et docteur en philosophie de l'Université Paris-Sorbonne, enseigne la chimie théorique et la philosophie à l'UPMC. Elle a été pendant plusieurs années enseignant associé à l'ENSTA et à l'École nationale supérieure de chimie de Paris (ENSCP - Chimie ParisTech).

Édition : Alain Prévot & Annie Audoux/ADAPT-SNES

Maquette, mise en page et couverture : Joëlle Vitard-Chanton

Suivi éditorial : Aurélie Farfarana et Manon Cluse

ISBN Vuibert : 978-2-311-01376-4

ISBN ADAPT : 978-2-35656-039-1

Registre de l'éditeur : 679

La loi du 11 mars 1957 n'autorisant aux termes des alinéas 2 et 3 de l'article 41, d'une part, que les « copies ou reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective » et, d'autre part, que les analyses et les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration, « toute représentation ou reproduction intégrale, ou partielle, faite sans le consentement de l'auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause, est illicite » (alinéa 1er de l'article 40). Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, constituerait donc une contrefaçon sanctionnée par les articles 425 et suivants du Code pénal. Des photocopies payantes peuvent être réalisées avec l'accord de l'éditeur. S'adresser au Centre français d'exploitation du droit de copie : 20 rue des Grands Augustins, F-75006 Paris. Tél. : 01 44 07 47 70

© Vuibert – octobre 2014 – 5 allée de la 2^e DB, 75015 Paris

© Adapt-Snes éditions – 46 avenue d'Ivry, F-75647 Paris cedex 13

Sommaire

Introduction	1
Préhistoire et Antiquité	
De la chimie empirique aux premières théories de la matière	4
De 30 000 av. J.-C. au III ^e siècle de notre ère	
Du Moyen Âge aux Lumières	
La chimie moderne émerge de l'alchimie et s'en éloigne	24
Du III ^e siècle à 1777	
Lumières et révolutions	
De la chimie devenue « science chimique » à la chimie industrielle	62
De 1778 à 1889	
La chimie à l'ère de la théorie atomique	
De la molécule au gène	110
De 1896 à aujourd'hui	
Quand l'univers fait sa chimie	
De la chimie partout, avant et sans les chimistes	162
Depuis 13,7 milliards d'années	
La chimie est partout	177
 Annexes	
Index des noms propres	179
Index des matières	181
Bibliographie	183
Crédits iconographiques	185

On trouvera, page 3, une classification périodique des éléments, dans sa forme actuelle.

Remerciements

Nous tenons à exprimer notre gratitude à l'équipe des collaborateurs d'ADAPT, animée par Alain Prevot. Que leur aide et leurs suggestions, indispensables à la réalisation de cet ouvrage, trouvent ici l'expression de nos plus sincères remerciements.

Les auteurs

Introduction

Roald Hoffmann, prix Nobel de chimie en 1981, a défini la chimie contemporaine comme étant « la science centrale ». Pour nous en convaincre, il suffit de considérer ses applications, qui conditionnent le moindre de nos actes et apparaissent à tous les niveaux de notre environnement familial ou professionnel. Elle possède des domaines communs avec toutes les disciplines scientifiques et le nombre de ses réalisations ne cesse de croître à un rythme soutenu. Cette étonnante fécondité s'explique par une définition qui est communément admise et d'usage pratique : la chimie est la science de la matière, de ses structures et de ses transformations. Sa situation présente résulte d'une très longue histoire qui, pendant des siècles, s'apparente à celle des techniques artisanales, ce qui explique l'étonnante familiarité que nous avons avec son vocabulaire et l'imagerie qui lui est associée. Comme dans la plupart des sciences contemporaines, les chimistes utilisent souvent des concepts anciens, mais avec une signification et des bases théoriques qui n'ont aucun lien avec leur sens primitif. L'exemple le plus évident est fourni par le concept d'atome qui a vingt-cinq siècles d'existence et de métamorphoses.

Nous nous proposons dans cet ouvrage de montrer comment la chimie moderne a progressivement émergé, pour finir par s'affirmer comme la discipline scientifique dont les fondations sont établies avec un degré de certitude et de vérification expérimentale unique dans l'histoire des sciences appliquées.

Nous pouvons distinguer dans cette évolution plusieurs étapes dont la chronologie suit exactement l'histoire générale des sciences. Dès les débuts de l'humanité, les hommes ont utilisé les matériaux que fournissait leur entourage et ont acquis de cette façon un nombre considérable de connaissances empiriques. Ce sont les philosophes grecs qui les premiers ont tenté de systématiser l'étude rationnelle de la nature (*physis*) et de leurs connaissances. Dès cette époque, deux grandes théories de la matière émergent. La première, souvent appelée théorie « élémentale », considère la matière comme formée par les combinaisons de quatre éléments, l'eau, l'air, le feu, la terre. Pour la seconde, appelée « théorie atomiste », le monde est constitué par les combinaisons aléatoires d'un nombre infini de substances microscopiques insécables, les atomes. La théorie des quatre éléments l'a emporté sous la forte autorité d'Aristote et il faudra attendre le XVII^e siècle pour qu'elle soit véritablement

battue en brèche, avec la naissance de la science moderne. Les événements vont dès lors s'enchaîner : au XVIII^e siècle sont établies les premières grandes lois qui régissent le comportement des différents états de la matière (solide, liquide, gaz) et les grands principes de conservation (énergie, quantité de matière). Le véritable âge d'or de la chimie est le XIX^e siècle qui voit le triomphe de la théorie atomique et, dans le domaine des applications, les premières réalisations industrielles à très grande échelle. À partir du XX^e siècle, la chimie est devenue une discipline autonome qui explore tous les aspects de la matière et réalise d'innombrables synthèses, y compris dans le domaine des produits naturels. La fin de ce siècle et les débuts du nôtre voient la chimie continuer d'étendre ses zones d'influence, en direction de la biologie, de la médecine, de la science des matériaux, sans qu'il nous soit possible d'entrevoir, ni même de penser, les limites de cette expansion.

Nous proposons de suivre cette évolution rapidement esquissée en la bornant par des dates et des hommes qui ont contribué de façon significative à son aboutissement. Cette méthode comporte nécessairement certains choix arbitraires et ne saurait être exhaustive. Nous pensons toutefois que les dates et les hommes étudiés recouvrent l'essentiel des grandes étapes de l'histoire de la chimie. Cet arbitraire sera évidemment apparent lors de notre étude de l'époque récente, focalisée sur des hommes que nous avons connus et des découvertes auxquelles nous avons été, de près ou de loin, à notre modeste échelle, associés.

Nous nous adressons à des non-spécialistes, n'ayant que des notions très générales de chimie, et l'ouvrage se présente donc comme une histoire accessible à tous. Nous avons évité dans la mesure du possible les données numériques, les concepts utiles aux seuls spécialistes et l'emploi de noms complexes qui n'apportent rien à la compréhension du texte. Pour le lecteur soucieux de mieux connaître certains domaines, nous fournissons une bibliographie qui permet de s'orienter vers une approche plus approfondie, voire spécialisée.

Nous souhaitons au lecteur une agréable promenade à travers les siècles durant lesquels la chimie a lentement évolué pour parvenir à sa situation actuelle. Ce périple vous permettra de comprendre et admirer la nature dont les beautés restent inépuisables et paraissent encore plus évidentes quand on en connaît les mécanismes intimes.

Ce tableau est une version moderne de la table de Mendeleïev ; il inclut des informations et des éléments qui n'étaient pas connus à son époque. Cette classification est aujourd'hui encore affichée dans de nombreuses classes, dans les universités et même les laboratoires de chimie, ce qui montre la fécondité des travaux de Mendeleïev.

Préhistoire et Antiquité

De la chimie empirique
aux premières théories de la matière



dès 30 000 av. J.-C.	Aspects de la chimie préhistorique : peintures et poterie	6
4 500 av. J.-C.	Les racines antiques de la chimie : naissance de la métallurgie	8
3 000 av. J.-C.	Les débuts de l'art chimique : fermentations, encres, colorants	10
550 av. J.-C.	Pythagore, Empédocle et la théorie des quatre éléments	12
400 av. J.-C.	Démocrite et Leucippe inventent l'atomisme	14
400 av. J.-C.	Platon : la mathématique, clef de toute connaissance du monde	16
350 av. J.-C.	Aristote fixe pour des siècles la théorie des éléments	18
I ^{er} siècle apr. J.-C.	Pline l'Ancien publie la première encyclopédie universelle	20
III ^e siècle apr. J.-C.	Les papyrus de Leyde et de Stockholm : premiers écrits alchimiques	22

dès 30 000 av. J.-C.

Aspects de la chimie préhistorique : peintures et poteries



Hyène de la grotte Chauvet

L'utilisation des matériaux naturels à des fins utilitaires caractérise l'espèce *Homo sapiens* dès son apparition. C'est à partir de connaissances empiriques que peu à peu se dégagent les bases d'une science des matériaux et du vivant.

Un survol historique rapide

Le genre *Homo* apparaît il y a environ 2,5 millions d'années. Ses traces sont généralement accompagnées d'outils rudimentaires. Il est admis que l'*Homo sapiens* (notre espèce) n'émerge que 200 000 ans avant notre ère. Des outillages en pierre sont trouvés tout au long de la période paléolithique.

Utilisation des colorants minéraux

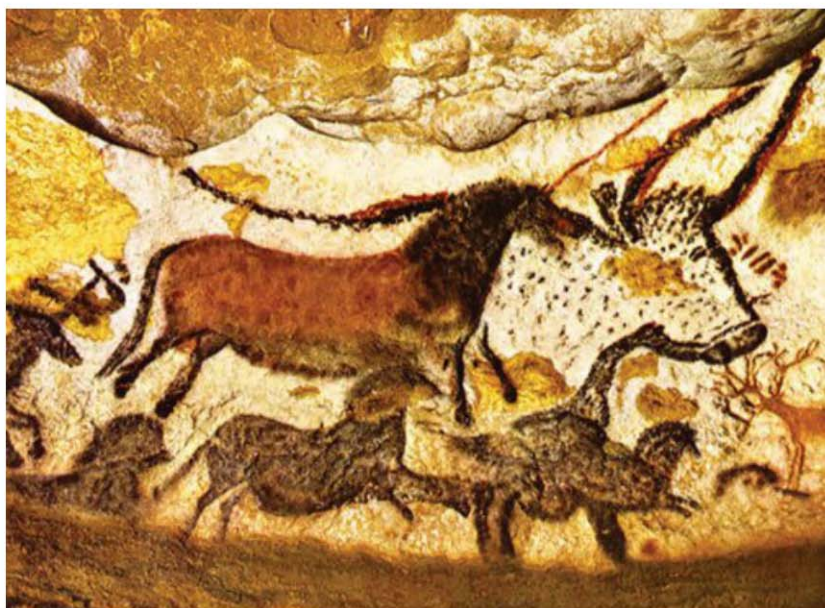
L'art pariétal de la fin de l'époque paléolithique révèle une grande connaissance des colorants naturels, souvent appelés pigments. Ceux-ci sont généralement constitués par des oxydes minéraux, ce qui explique leur remarquable stabilité à l'air. Ils sont toutefois endommagés par l'humidité et la présence de champignons. Le colorant noir était aisément obtenu à partir du charbon de bois végétal ou, pour un noir de meilleure qualité, à partir d'os brûlés.

En France, des exemples fameux se trouvent dans la grotte Chauvet (- 30 000) et dans celle de Lascaux (- 17 000). Les peintures et les couleurs employées attestent

une très grande maîtrise artistique, jointe à la connaissance des propriétés des matériaux.

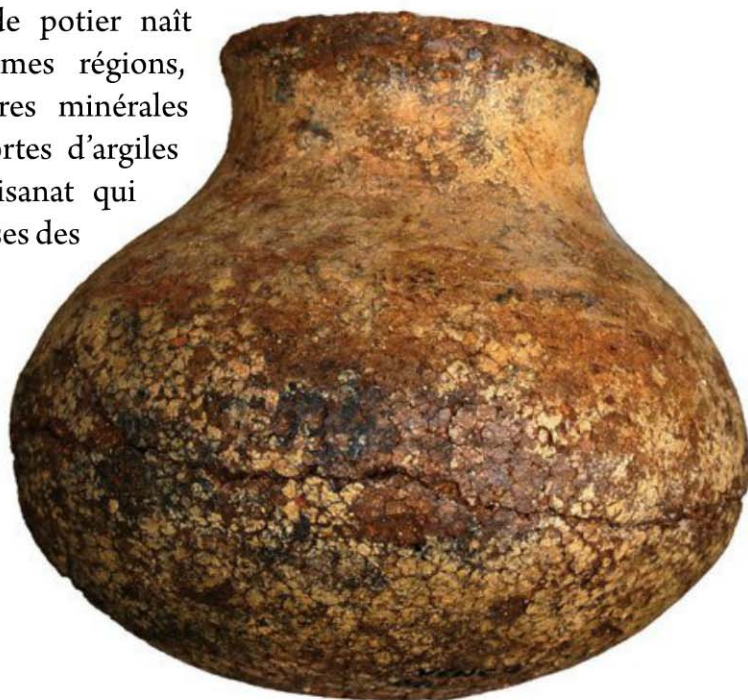
Maîtrise de l'argile

Puis, au néolithique, de remarquables poteries attestent un art raffiné en Orient et en Asie Mineure (10 000 av. J.-C.).



Chevaux de la grotte de Lascaux

Notons que l'utilisation du tour de potier naît vers 3000 av. J.-C. dans ces mêmes régions, accompagnée de l'usage de matières minérales colorantes. Le travail de diverses sortes d'argiles constitue le premier exemple d'artisanat qui nécessite des connaissances très précises des matériaux et de leurs propriétés.



Poterie néolithique

L'art de la couleur

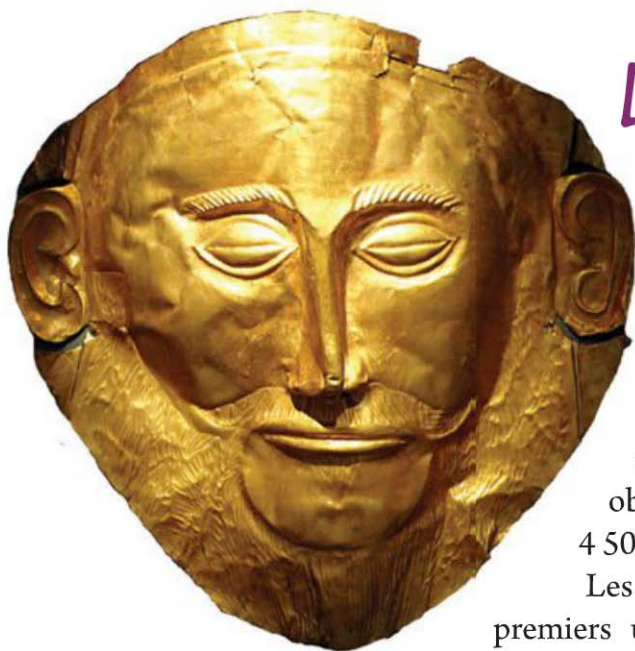
C'est par l'intermédiaire de la technique artisanale et artistique que se développe la connaissance des matériaux minéraux et de leurs propriétés. L'utilisation de divers types d'argiles et de colorants à base d'oxydes métalliques n'a pratiquement pas évolué depuis cette époque, jusqu'à l'apparition des colorants organiques de synthèse à la fin du XIX^e siècle.

Quand un maître comme van Eyck ou van der Weyden (XV^e siècle) exécutait une commande, il établissait préalablement un devis pour l'achat des matières premières des colorants. Ceux-ci étaient ensuite préparés par les aides et les apprentis. Cette pratique a quasiment perduré jusqu'au XVII^e siècle où apparaîtront des ateliers de préparation et de vente des couleurs. C'est l'invention de la peinture en tube, au XIX^e siècle, qui permettra aux artistes impressionnistes de travailler hors de leurs ateliers.



Carrière d'ocre, colorant naturel (Roussillon, France)

Les racines antiques de la chimie : naissance de la métallurgie



Masque funéraire
dit d'Agamemnon, en or

La métallurgie joue un rôle très important dans l'histoire de la chimie. Les techniques et les procédés de transformation des minerais et des alliages ont marqué l'histoire des civilisations.

Les premières utilisations des métaux

Les plus anciennes utilisations connues des métaux apparaissent dans les parures et les objets associés aux cultes des morts, il y a environ 4 500 ans avant notre ère.

Les métaux natifs, or, argent, cuivre, ont été les premiers utilisés. Ils étaient accessibles à ciel ouvert après des mouvements de terrain, dans le lit des rivières ou encore à la suite de l'érosion éolienne. Certains échantillons pouvaient aussi provenir de la chute de météorites de grande taille, n'ayant pas été détruites en pénétrant dans l'atmosphère terrestre, quand celle-ci était pauvre en oxygène.

L'or et l'argent ont d'emblée joué un rôle important, pour deux raisons d'ordre chimique : ces métaux, peu oxydables, se conservent très longtemps sans être altérés, de plus, ductiles, ils sont faciles à travailler comme l'illustre le masque attribué à Agamemnon datant de l'époque mycénienne (xv^e – xii^e siècles avant notre ère).



Or natif



Argent natif

Utilisation de la fusion du métal

L'utilisation du cuivre fondu apparaît en Mésopotamie vers 4500 av. J.-C. Au départ, ce sont des pépites de cuivre natif qui sont utilisées. Une fois fondu, le métal était moulé en lingots pouvant être travaillés par martelage.



Cuivre natif

Cette période est appelée âge du cuivre. L'obtention du cuivre par fusion du minerai est plus tardive (1200 av. J.-C.). Elle précède l'âge du bronze.

Traitement des alliages de cuivre et d'étain (bronzes)

La fabrication d'objets en bronzes, de diverses origines et avec des proportions variées de cuivre et d'étain, apparaît vers 1800 av. J.-C. et caractérise l'âge du bronze. La fin de l'âge du bronze se situe aux débuts de la période historique qui coïncide avec la mise au point de la métallurgie du fer (âge du fer, vers 1000 av. J.-C.).

Avec les objets en bronze puis en fer, l'ensemble des sociétés humaines en contact avec ces nouveaux métaux évolue vers les formes qui nous sont familières.



Bijou en bronze

Euréka !

Les développements de la métallurgie à grande échelle apparaissent au début de l'âge du bronze (vers 1800 av. J.-C.). La fabrication des armes métalliques a très largement contribué à l'extension et aux perfectionnements de techniques qui étaient souvent tenues secrètes. La maîtrise des différents alliages est à la base de l'alchimie qui naît au III^e siècle avant notre ère à Alexandrie.

Il convient de noter que les différents procédés de falsification du titre des métaux nobles (or, argent) sont également très anciens. La légende dit que c'est pour vérifier si une couronne fournie à Hiéron II, tyran de Syracuse, était en or pur qu'Archimède utilisa la notion de masse spécifique qu'il venait d'inventer dans sa baignoire, ce qui l'aurait poussé à sortir nu dans les rues en criant « euréka » : j'ai trouvé !



Faux du III^e siècle avant notre ère (Loiret)

Les débuts de l'art chimique : fermentations, encres, colorants

3 000 ans avant notre ère, en parallèle aux progrès de l'architecture, de nombreuses techniques artisanales atteignent un haut degré de maîtrise.



Récolte et foulage du raisin en Égypte (tombe du chancelier Nakht à Thèbes)



Enki, dieu sumérien, et les céréales

Les fermentations

La fabrication du pain par fermentation de la farine est très ancienne. Celle de la bière à partir de galettes, formées d'épeautre et d'orge, cuites puis mises à fermenter dans l'eau, est attestée dès 4000 av. J.-C. en Mésopotamie. Enki, le dieu sumérien de l'agriculture, est père de Ninkasi, déesse de la bière. Le liquide fermenté, auquel était ajouté du miel et des aromates, était mis en pots. Cette denrée était utilisée pour la nourriture, mais elle servait aussi de monnaie d'échange, ce qui explique sa rapide diffusion au Moyen-Orient.

La fabrication du vin apparaît simultanément dans le Caucase et en Mésopotamie vers 4000 av. J.-C.

Un début de pratique à grande échelle

L'utilisation des encres et des colorants ainsi que les procédés de fixation sont très anciens. Parmi ceux qui sont le plus souvent rencontrés, nous trouvons le safran (jaune d'origine végétale), le pastel (bleu végétal, obtenu à partir de l'*Isatis tinctoria*), le kermès (rouge obtenu à partir

de galls d'insectes), la garance (rouge d'origine végétale), le murex (rouge, obtenu à partir d'un coquillage), le vert de malachite et le bleu de lapis-lazuli (obtenus à partir de minéraux).

L'Égypte antique a développé une véritable industrie de l'embaumement en utilisant le natron, mélange de bicarbonate et de carbonate de sodium, destiné à sécher les tissus, additionné de bitume pour les protéger. L'art égyptien révèle également une parfaite maîtrise des techniques de peinture, à l'aide d'une vaste palette de colorants ayant parfaitement résisté au temps.

L'apparition des savons est également très ancienne, les premiers exemples connus étaient faits d'une pâte molle à base de natron, de cendres, d'huile et d'argile.



Lapis-lazuli



Garance (plante)



La pourpre, de l'imperator au cardinal

La maîtrise des fermentations et des transformations nécessaires à l'extraction des colorants à partir de leurs sources minérales, animales ou végétales, créent les conditions empiriques qui aboutissent à un début de connaissance chimique de la matière. L'ensemble de ces techniques sera très largement utilisé par les alchimistes.

L'extraction de la pourpre, un rouge violacé brillant, à partir d'un coquillage, le murex, est connue depuis les Phéniciens. Les Romains en firent un grand usage symbolique, la réservant au temps de la République aux *imperatores*, magistrats titulaires de l'*imperium*, c'est-à-dire du commandement en chef des armées. Par la suite, elle fut réservée aux empereurs, *imperatores* permanents. La tradition perdure chez les cardinaux catholiques revêtus de la célèbre « pourpre cardinalice ».



Coquille de murex (pourpre) : en haut, photographie ;
en bas, dans une mosaïque romaine antique

Pythagore, Empédocle et la théorie des quatre éléments



Héraclite vu par Raphaël (détail de L'École d'Athènes, 1508-1512, Vatican)

À partir du ^{vi}e siècle av. J.-C. apparaissent en Grèce les premières tentatives de description du monde de caractère rationnel. Nous assistons en fait à la naissance de la science.

La description de la nature (*physis* en grec) implique deux domaines distincts. Le premier, immuable, est le monde supra-lunaire, constitué par les astres. Le second monde, infra-lunaire, voué au devenir, est notre monde terrestre. Afin de le décrire dans tous ses aspects, le concept d'élément est appelé à une longue postérité. Pour les premiers philosophes, ce terme décrit à la fois un principe d'organisation à l'œuvre dans la nature et une réalité tangible. Nous citerons trois contributions importantes.

Héraclite

Héraclite (576-480 av. J.-C.), né à Éphèse, est surnommé l'Obscur car ses écrits sont difficiles à interpréter ; il rapporte l'ensemble des propriétés du monde aux différents états d'un élément unique : « Le feu est l'élément de toute chose. » Les modifications incessantes de cet élément engendrent un monde mouvant, instable, qu'il résume par sa plus célèbre sentence : « Tout passe, rien ne demeure. »

Pythagore

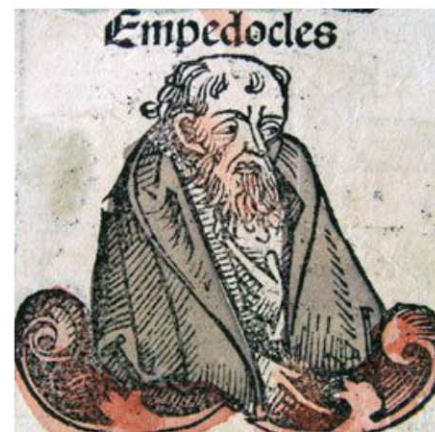
Pythagore est né à Samos vers 580 av. J.-C. Sa doctrine était secrète (ésotérique) et elle est connue par les écrits et l'influence de ses successeurs, les pythagoriciens. Il vécut en Sicile entouré de disciples formant une sorte de secte. Ses travaux mathématiques ont eu une grande résonance. En affirmant « tout est nombre » il inaugure l'approche scientifique de la connaissance du monde qu'il décrit à l'aide de quatre éléments : le feu, l'air, l'eau, la terre. Le rôle de son école est considérable pour toute la suite de la philosophie grecque et au-delà, de la science en général.



Pythagore vu par Raphaël (bibliothèque du Vatican)

Empédocle

Empédocle (490-435 av. J.-C.) est né en Sicile, à Agrigente. Il fut influencé par l'école pythagoricienne. On lui attribue l'énoncé formel de la théorie élémentale basée sur l'existence et l'interaction de quatre éléments. Il reprend les éléments de Pythagore, le feu, l'air, l'eau, la terre. À cet ensemble, il ajoute deux principes dynamiques qui animent les éléments : l'amour qui tend à les composer et la haine qui les éloigne. En termes modernes, nous dirions l'attraction et la répulsion, à la base de toute structure matérielle. La légende dit qu'Empédocle se jeta dans l'Etna et qu'on ne retrouva de lui que ses sandales.



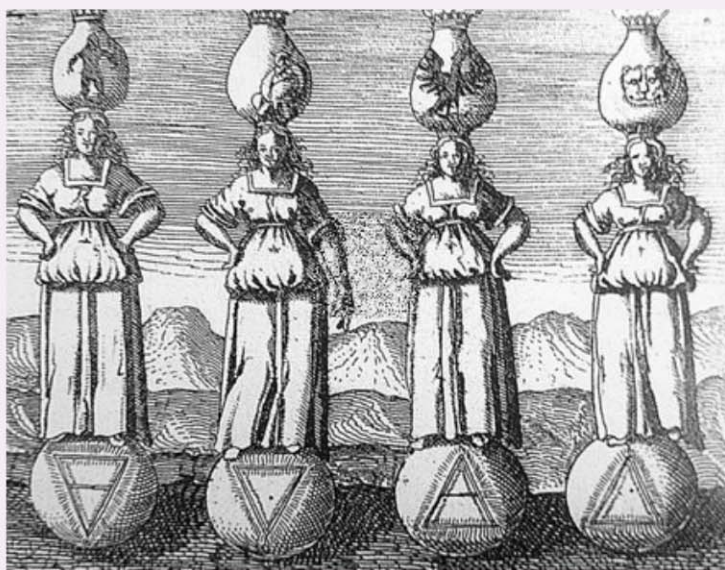
Empédocle
(ouvrage de Schedel, 1493)

L'homme aux semelles de bronze

Selon la tradition, Empédocle fut presque considéré comme un dieu par ses contemporains. Il s'était fait fabriquer des sandales de bronze. À la fin de sa vie, il gravit les flancs de l'Etna et se jeta dans le cratère. Ce dernier recracha une de ses sandales, preuve s'il en fallait qu'Empédocle n'était pas « Monsieur Tout-le-Monde » !

La théorie des quatre éléments d'Empédocle sera reprise par Platon puis Aristote qui ajouteront un cinquième élément, l'éther, dans lequel baigne le monde.

Il faudra attendre Galilée et Descartes pour que cette théorie soit rejetée. Ce n'est qu'à la fin du XIX^e siècle que la théorie de l'existence de l'éther sera définitivement abandonnée, après les fameuses expériences de Michelson et Morley (de 1881 à 1887), montrant que la lumière se propage à vitesse constante dans toutes les directions. Einstein en fera la base de sa théorie de la relativité.



Les quatre éléments : la Terre, l'Eau, l'Air et le Feu
(ouvrage d'alchimie de 1624)

Démocrite et Leucippe inventent l'atomisme

Démocrite (460-366 av. J.-C.) et Leucippe, trente ans avant Platon, donnent naissance au courant atomiste. Platon puis Aristote s'y opposeront avec vigueur. À leur suite, la physique des atomistes sera âprement combattue jusqu'au ^{xvii}e siècle, avant qu'elle ne devienne prépondérante au ^{xix}e siècle.



Démocrite vu par Antoine Coypel
(1692, Louvre)

La physique de Démocrite

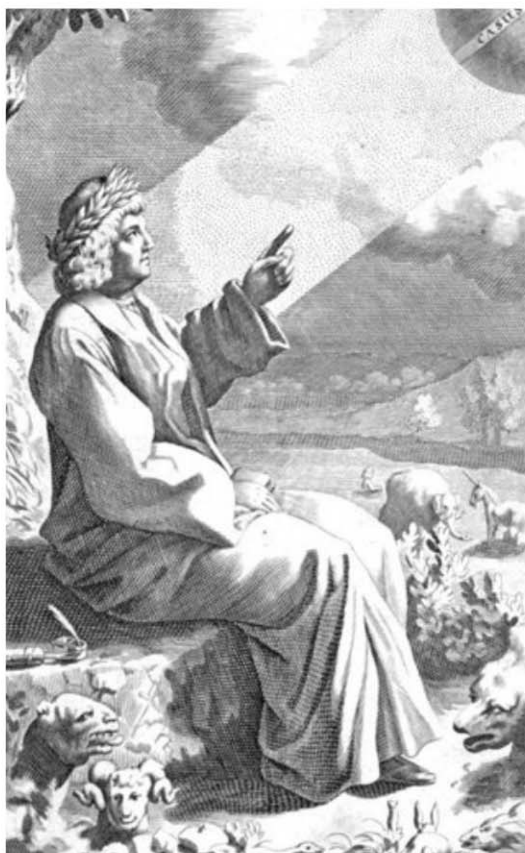
Elle n'est qu'un aspect d'une philosophie beaucoup plus complète. Selon ses préceptes, les objets de la nature (*physis*) sont constitués d'atomes. Ces derniers sont des particules éternelles de taille infime mais finie, en nombre infini, se mouvant au hasard dans le vide. Leurs chocs engendrent ou dégradent toute chose. Démocrite est considéré comme l'un des pères du matérialisme. La tradition le montre toujours riant en considérant la vanité du monde, à l'opposé d'Héraclite qui était toujours triste, pour les mêmes raisons.

Épicure, disciple de Démocrite

La physique de Démocrite présente de nombreuses failles logiques. Épicure (341-270 av. J.-C.) les corrige en grande partie : il attribue une masse et une forme aux atomes et il tente d'expliquer la présence de formes stables. On lui attribue, mais c'est contesté, la sentence : « Toutes choses dans l'univers sont le fruit du hasard et de la nécessité. »

Lucrèce

Lucrèce (ⁱ^{er} siècle av. J.-C.) invente les atomes crochus. On sait peu de chose de ce grand poète qui professait la discrétion. Son œuvre maîtresse *De rerum natura* (*Des choses de la nature*) est un très beau poème d'inspiration épicurienne. Il explique que certains atomes ont une forme telle qu'ils peuvent s'accrocher selon certaines configurations, comme s'ils possédaient de minuscules crochets. Cette idée intuitive a beaucoup fait sourire, mais il se trouve qu'elle n'est pas éloignée



Lucrèce vu par Burghers (1682)

de la manière dont les chimistes contemporains décrivent les liaisons directionnelles des atomes dans l'espace, donnant ainsi leur forme aux molécules.



Épicure vu par Raphaël
(détail de *L'École d'Athènes*, 1508-1512, Vatican)

Une situation délicate : être atomiste

L'atomisme sera combattu par les autres philosophes dès son origine, pour deux raisons majeures. La première est qu'il prône l'existence d'une matière discontinue, où le vide règne entre les atomes. Or, pour Platon et Aristote, le vide, assimilé au non-être, ne peut avoir de réalité. La seconde est que cette philosophie donne un rôle déterminant au hasard et se trouve donc en contradiction avec le déterminisme aristotélicien.

Les doctrines d'Épicure et de Lucrèce seront pendant des siècles assimilées à une philosophie proche de l'athéisme.

À partir du ^{xvii}e siècle, l'atomisme aura des adeptes reconnus comme Gassendi et surprenants comme Cyrano de Bergerac. Descartes lui sera opposé. Un peu plus tard, Newton l'adoptera et tentera même de définir un modèle mécaniste où les forces qui attirent et repoussent les atomes au sein de la matière sont d'une nature proche des forces gravitationnelles. Cette intuition ne sera confirmée qu'au ^{xx}e siècle avec la théorie quantique.



Platon vu par Raphaël
(détail de *L'École d'Athènes*, 1508-1512, Vatican)

Platon : la mathématique, clef de toute connaissance du monde

Platon (427-348 av. J.-C.), imprégné de pythagorisme, énonce la première théorie mathématique de la nature à partir de la géométrisation des quatre éléments.

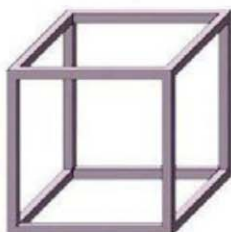
L'influence de Platon sur l'ensemble de la philosophie est considérable. Nous n'évoquons que la partie qui concerne le développement de la science telle que nous la connaissons. Fortement imprégné des théories de Pythagore, il pose en principe que les mathématiques constituent le langage permettant de connaître le monde. Au fronton de l'Académie qu'il crée, il écrit : « Que nul n'entre ici s'il n'est géomètre. »

Platon part de la théorie des Idées, immuables, parfaites, immortelles. Leur perfection, leur harmonie, s'exprime en particulier dans la symétrie des cinq solides parfaits, appelés polyèdres. Seuls ces cinq polyèdres possèdent une symétrie maximale : faces polygonales régulières, identiques, faisant entre elles des angles égaux.

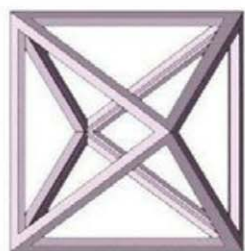
À chaque élément est associé un polyèdre : feu (tétraèdre), terre (cube), eau (icosaèdre), air (octaèdre). Au cinquième polyèdre, le dodécaèdre, est associée la perfection de l'univers. Les faces des polyèdres liés aux éléments sont ensuite réductibles à des triangles rectangles élémentaires dont



tétraèdre



cube



octaèdre



icosaèdre



dodécaèdre

Les cinq solides platoniciens

les réarrangements permettent de convertir les éléments les uns dans les autres.

La postérité du platonisme

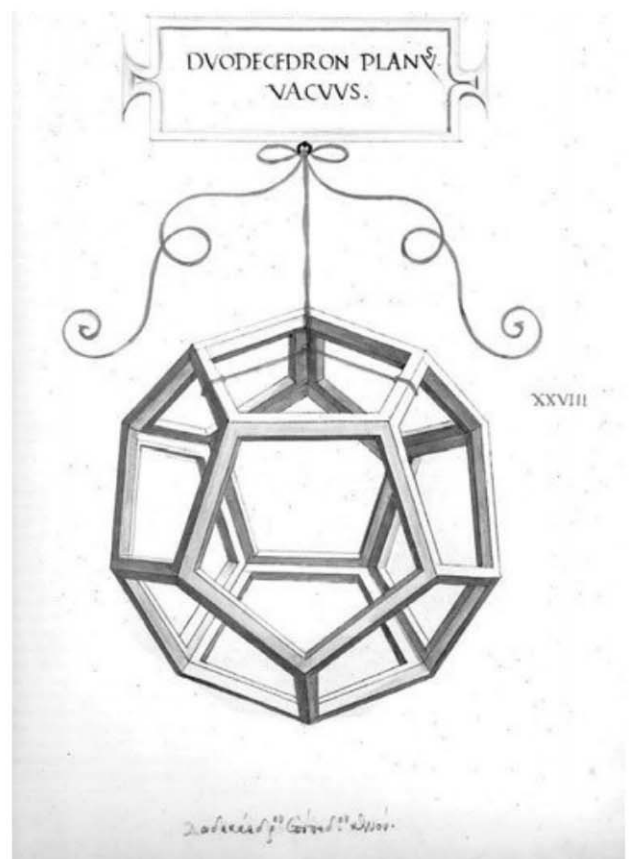
L'introduction de la symétrie liée aux éléments et à l'harmonie universelle aura une influence considérable sur l'évolution des sciences. Le néoplatonisme de la Renaissance en est un exemple éloquent avec les fameux dessins des polyèdres réguliers de Léonard de Vinci.

Un peu plus tard, Kepler tentera d'assimiler les orbites des planètes aux solides parfaits, avant de s'orienter vers la physique quantitative et l'énoncé de lois mathématiques.

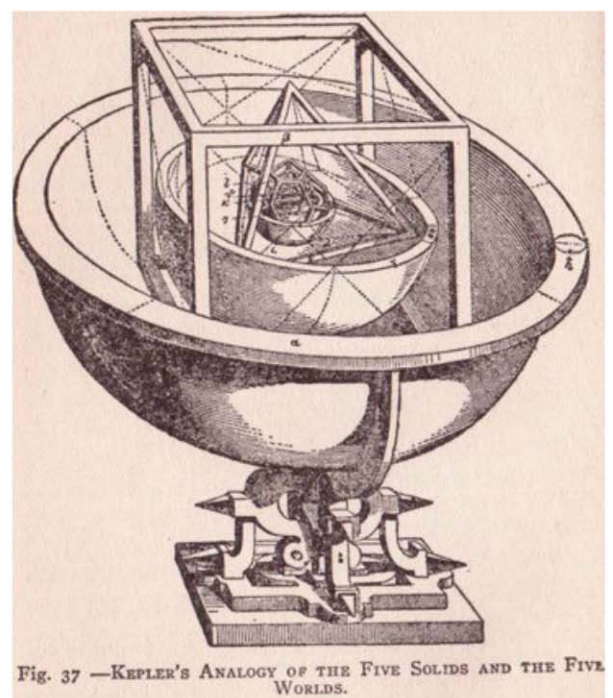
Pythagore, l'homme qui haïssait les fèves !

L'assimilation des quatre éléments à des polyèdres parfaits par Platon repose sur leur définition par Pythagore et son école. Cette dernière, où les femmes étaient admises au même titre que les hommes, fut souvent appelée « secte des pythagoriciens ». Ses adeptes se distinguaient par de nombreux interdits alimentaires, en particulier le végétarisme, et surtout une aversion radicale pour les fèves. La tradition dit qu'un couple de pythagoriciens, poursuivi par la foule, préféra être arrêté et mis à mort plutôt que de traverser un champ de ces modestes papilionacées. La question qui se pose est double : pourquoi cette phobie ? Mais aussi : pourquoi la foule en colère poursuivait-elle d'innocents philosophes ? Platon ne dit rien sur ces événements.

L'influence de Platon sur la pensée mathématique et esthétique est toujours vivante. La géométrisation des éléments constitue une première approche de théorie mathématique de l'ensemble du monde. Enfin, notons que la possibilité de conversion des éléments les uns dans les autres jouera un rôle central dans l'alchimie.

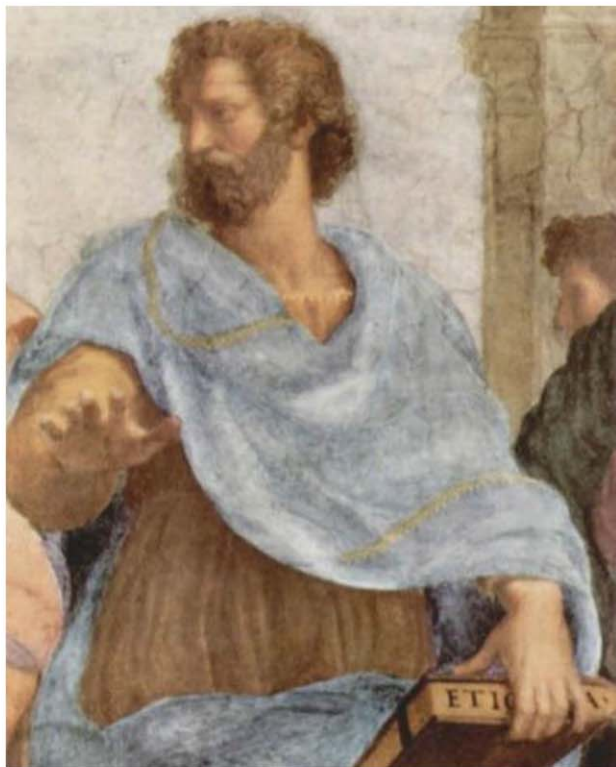


Le dodécaèdre par Léonard de Vinci (1495)



Les planètes et les polyèdres selon Kepler (1596)

Aristote fixe pour des siècles la théorie des éléments



Aristote vu par Raphaël
(détail de L'École d'Athènes, 1508-1512, Vatican)

Aristote (384 - 322 av. J.-C.), longtemps élève de Platon, s'oppose à lui et encore plus radicalement aux atomistes. Sa physique, basée sur la théorie des quatre éléments, a été professée jusqu'au ^{xvii}e siècle.

Aristote

Son œuvre considérable vient couronner l'une des époques les plus fécondes de la philosophie et de la réflexion scientifique. Il réfute la théorie des Idées de Platon et préconise l'étude de la nature telle qu'elle s'impose à nous. Les qualités attribuées par Platon aux solides parfaits ne sont pour lui que des propriétés géométriques particulières. Quant à l'harmonie des sphères, il la raille en disant qu'il n'a jamais rien entendu de tel ! Il aborde tous les domaines de la connaissance qu'il marque d'une empreinte définitive.

Dans la célèbre représentation de l'École d'Athènes, peinte par Raphaël, tandis que Platon désigne le ciel, Aristote montre la terre.

Dans sa *Physique*, il s'oppose très fermement aux atomistes pour trois raisons principales :

- le vide, assimilé au non-être ne peut exister ;
- toute quantité est divisible à l'infini (le monde qu'il décrit est continu par opposition à celui des atomistes qui est discontinu) ;
- le hasard ne peut être une cause.

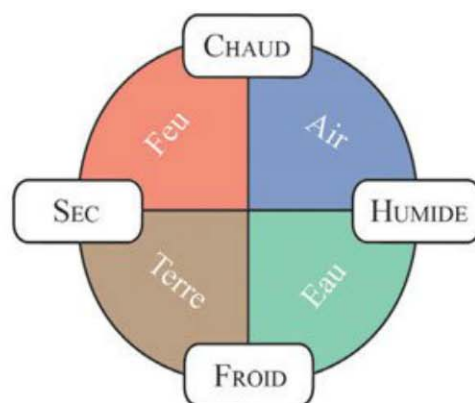
Il faut remarquer que cette opposition entre continu et discontinu, déterminisme et indéterminisme, reste toujours d'actualité dans les grandes discussions scientifiques.

Quatre éléments et quatre qualités

Aristote reprend à son compte la théorie des quatre éléments, un cinquième étant l'éther dans lequel baigne l'Univers. Il la modifie profondément en lui ajoutant quatre qualités opposées deux à deux : le froid et le chaud, le sec et l'humide.

Un schéma dynamique

En modifiant les qualités et leurs proportions relatives, il devient possible de passer d'un élément à l'autre. Par exemple, en diminuant le chaud, il est possible de passer du feu à l'air ; en passant du chaud au froid et du sec à l'humide, le feu se transforme en eau, etc. De cette façon, l'unité de la nature est assurée. Cette synthèse qui a le mérite d'être logique et cohérente sera adoptée par ses successeurs, au point d'être considérée comme la référence constante de toute la physique jusqu'à la fin du XVI^e siècle. En particulier, l'alchimie utilisera la théorie des éléments et des qualités pendant de nombreux siècles.



Les quatre éléments et les quatre qualités

Aristote, métèque et dandy

Aristote était Macédonien et, à ce titre, considéré comme « métèque » par les Athéniens. Ce statut officiel lui accordait le droit de résider, mais pas de participer à la vie de la cité. Contrairement à l'imagerie qui représente les philosophes anciens barbus et couverts d'un grand manteau rapiécé, Aristote, tel que le décrit Diogène Laërce, était un véritable dandy. Habillé et coiffé avec soin, il « paraissait » au milieu de ses disciples, sans modestie, ce que les platoniciens lui reprochaient, eux qui devaient adopter des tenues beaucoup plus modestes.

La théorie des éléments modifiée par Aristote sera adoptée par les alchimistes et l'ensemble des scientifiques jusqu'aux débuts de la science moderne, à la fin de la Renaissance. La réfutation aristotélicienne de l'atomisme pèsera sur l'avenir de la science. Giordano Bruno sera brûlé vif en 1600 pour ses théories en faveur d'un monde infini, peuplé d'atomes, ce qui était contraire à l'enseignement d'Aristote.

Pline l'Ancien publie la première encyclopédie universelle



Histoire naturelle, manuscrit du XII^e siècle

Pline l'Ancien (Gaius Plinius Secundus, 23 – 79 apr. J.-C.) écrit l'*Histoire naturelle* en trente-sept volumes. Cette somme résume l'ensemble des connaissances scientifiques et techniques de son époque.

L'*Histoire naturelle* est la seule partie de l'œuvre immense de Pline l'Ancien qui nous soit parvenue. L'empereur Néron (37-68) apporta son soutien à cette vaste entreprise de compilation, à laquelle contribuèrent de nombreux collaborateurs et copistes. Pline était un travailleur infatigable auquel on attribue la devise fameuse : *Nulla dies sine linea*, qui signifie « pas un jour sans une ligne », un euphémisme pour caractériser son acharnement au travail. Il mourut de sa curiosité scientifique et de son devoir filial. En effet, nommé amiral de la flotte de Misène, il fut enseveli le 24 août 79, lors de l'éruption du Vésuve, en s'approchant du rivage de Pompéi, pour observer l'éruption et porter secours à sa famille.

L'ouvrage de Pline décrit aussi bien des connaissances théoriques que pratiques. Découpé en trente-sept volumes, eux-mêmes contenant de nombreux paragraphes et sous-paragraphes, soigneusement numérotés, il aborde tous les aspects connus des animaux, des végétaux et des minéraux. Nous y trouvons la description précise de modes opératoires constituant un véritable *corpus* expérimental.

Voici quelques exemples se rapportant aux métaux, leurs propriétés et leurs usages :

« Livre 33. *Traité des métaux*. [Tout ce qui relève de l'or et de l'argent, en particulier toutes les applications possibles, est décrit soigneusement.]

§ XX. Comment dorer le cuivre. [...] on tourmente [opération de marteler] le cuivre, on le fait rougir, on l'éteint dans du vinaigre et de l'alun [...].

§ XXXVI. [...] c'est aussi dans les mines d'argent qu'on trouve le minium [oxyde de plomb], aujourd'hui substance colorante très estimée [...].

§ LVII. [...] l'azur [un colorant d'origine végétale] est bon si, mis sur un charbon, il s'enflamme. Pour sophistiquer [améliorer] l'azur on fait bouillir de l'essence de violettes sèches et on exprime le suc à travers un linge sur de la craie d'Étrurie. »

Nous voyons comment ces descriptions peuvent être utilisées en pratique : l'alchimie s'en inspirera pendant des siècles et la chimie classique prendra le relais sans en changer notablement l'esprit.



L'éruption du Vésuve par Pierre Henri de Valenciennes (1813)

Pline, le premier œnologue

L'Histoire naturelle constitue une synthèse grandiose de tout le savoir d'une époque. Un tel projet sera remis au goût du jour au XVIII^e siècle avec l'entreprise de l'*Encyclopédie* de Diderot et d'Alembert.

L'Histoire naturelle est sans aucun doute le premier guide détaillé traitant de la vigne et des très nombreux vins alors connus. Pline écrit : « Seul Démocrite qui prétendait connaître toutes les sortes de vignes de la Grèce, jugea possible d'en établir le nombre ; tous les autres auteurs les ont estimées innombrables et infinies, ce qui apparaîtra encore plus vrai en considérant les vins. Nous ne les mentionnerons pas toutes, mais seulement les plus remarquables, car il y en a presque autant que de terroirs ; c'est pourquoi il suffira d'indiquer les plus renommées, ou celles qui possèdent quelque propriété étonnante. » [La suite du texte, extrait de *L'Histoire naturelle*, Gallimard, 2013, Bibliothèque de la Pléiade, p. 649, comporte une vingtaine de pages très détaillées sur ce sujet.]

Les papyrus de Leyde et de Stockholm : premiers écrits alchimiques



Papyrus de Stockholm

Les papyrus de Leyde et de Stockholm sont les premières sources écrites attestant des connaissances étendues dans de nombreux domaines relevant de la chimie empirique. Ils sont considérés comme les premiers écrits alchimiques.

Le terme d'alchimie

Le mot alchimie peut prêter à confusion. En effet, il sous-entend deux aspects que nous devons examiner séparément bien qu'ils soient intimement liés. Le premier concerne l'accumulation de connaissances empiriques, expérimentales, qui vont au fil des siècles servir de base à l'établissement de la chimie en tant que science autonome. Le second relève des écrits et des traditions ésotériques (enseignement caché) qui sont la marque de l'alchimie qui s'est développée au cours du Moyen Âge dans le monde arabe en Orient puis dans le monde chrétien en Occident. Il faut noter que c'est souvent une source de confusion car les termes « chymie » et « alchimie » ont été employés indifféremment jusqu'au XVIII^e siècle.

Des origines très anciennes

Les premiers textes liés à des pratiques portant sur les transformations de diverses matières sont attestés en Inde (VI^e siècle av. J.-C.) et en Chine (IV^e siècle av. J.-C.). Les premiers écrits ésotériques occidentaux sont attribués à Bolos de Mendès (appelé aussi Pseudo Démocrite, vers 100 av. J.-C.) et à Zosime de Panopolis vers l'an 300.

Les textes de caractère scientifique décrivant les pratiques expérimentales s'inscrivent dans la lignée de l'*Histoire naturelle* de Pline l'Ancien, sans être mêlés à des considérations d'ordre philosophique.

C'est dans cette dernière classe de documents historiques qu'il faut considérer les papyrus de Leyde et de Stockholm, qui en fait sont deux parties d'un même ensemble. Notons que l'ambiguïté est reflétée par les traductions de ces deux textes, présentées comme relevant de l'alchimie (*Les Alchimistes grecs*, Les Belles Lettres, traduction de 1981) ou de la chimie (*L'Étude de la chimie des Anciens et du Moyen Âge*, traduction de Berthelot, 1889).

Le contenu des papyrus de Leyde et de Stockholm

Parus au III^e siècle à Alexandrie, ils contiennent des centaines de recettes, sans doute connues de longue date. Elles permettent de traiter les métaux ou les alliages, souvent en vue de contrefaçons, afin de faire passer des alliages pour de l'or ou de l'argent. De très nombreux procédés de teinture des étoffes sont décrits, comme dans l'exemple suivant où nous avons ajouté le nom chimique moderne des composants : « Comment mordançer [appliquer un sel métallique sur une étoffe afin de fixer le colorant] pour toute couleur sauf le pourpre : dissoudre l'alun [sulfate d'aluminium et de potassium] dans du vinaigre, ajouter du misy [sulfate de fer] brut, et utiliser tel quel. »

Ces recettes révèlent des connaissances très précises des propriétés des matériaux. Elles permettent de dénombrer un très grand nombre de composés chimiques définis et identifiables. Ces descriptions ont également servi à la pratique ultérieure des alchimistes.



Papyrus de Leyde

Les premiers manuels du parfait faussaire

Les papyrus de Leyde et de Stockholm peuvent être considérés comme un état des lieux, partiel, révélant un ensemble de connaissances d'une époque en matière d'utilisation de matières très variées. Les données précises qu'ils contiennent seront très largement utilisées dans la pratique de l'alchimie médiévale.

Les très nombreuses recettes destinées à « teindre » les métaux nobles, or et argent, en les alliant avec d'autres métaux, constituent le premier manuel du parfait fraudeur en matière de monnaie. Toutefois, les techniques décrites sont anciennes, et il ne s'agit que d'une compilation. Cela prouve que la fraude sur le titre semble inhérente à l'existence de la monnaie métallique. Remarquons que, s'il ne s'agit pas d'un début en la matière, il ne s'agit pas non plus de la fin de ce type de pratique !

Du Moyen Âge aux Lumières

La chimie moderne émerge de l'alchimie et s'en éloigne



du III^e au XVII^e siècle	<i>L'alchimie, ancêtre de la chimie</i>	26
Moyen Âge	<i>Le laboratoire de l'alchimiste</i>	28
1370	<i>Nicolas Flamel, habile homme d'affaires ou alchimiste ?</i>	30
1524	<i>Paracelse, précurseur de la recherche médicale</i>	32
1530	<i>Georgius Agricola publie <i>De re metallica</i></i>	34
1597	<i>Andreas Libavius écrit le premier traité de chimie systématique</i>	36
1644	<i>Descartes énonce sa théorie mécaniste de la matière</i>	38
1645	<i>Gassendi enseigne l'atomisme au Collège royal</i>	40
1648	<i>Van Helmont introduit la notion de gaz</i>	42
1661-1662	<i>Robert Boyle énonce la loi des gaz parfaits</i>	44
1667	<i>Becher et Stahl étudient la combustion</i>	46
1670	<i>Newton expose sa théorie de la matière</i>	48
1675 et 1759	<i>Lémery et Rouelle, créateurs de la chimie moderne en France</i>	50
1676	<i>Mariotte retrouve, indépendamment, la loi de Boyle</i>	52
1745	<i>Marggraf découvre le sucre de betterave</i>	54
1766	<i>Cavendish découvre l'hydrogène et établit la composition de l'eau</i>	56
1774	<i>Priestley isole et caractérise l'oxygène ou « air déphlogistiqué »</i>	58
1777	<i>Scheele publie, un peu tard, ses principales découvertes : l'oxygène et le chlore</i>	60

L'alchimie, ancêtre de la chimie

Sous le terme d'alchimie sont regroupés des doctrines, des pratiques et un vaste savoir empirique qui se développent, en Occident, à partir de la ville d'Alexandrie au III^e siècle.

L'origine du mot *alchimie* n'est pas certaine. Le mot dérive de l'arabe *al kymya*, littéralement « la terre noire », qui, lui-même, dériverait soit de l'égyptien antique *kem* (« la terre limoneuse »), soit du mot grec *kēmia* lié à la fusion des métaux.

Une doctrine et une activité

L'alchimie comporte deux aspects complémentaires et indissociables.

– Le premier aspect concerne une doctrine qui n'est pas fixe mais évolue au fil des siècles et des alchimistes eux-mêmes. L'alchimie médiévale, telle qu'elle se présente au XIII^e siècle, repose sur plusieurs concepts. En accord avec la théorie d'Aristote des quatre éléments et des quatre qualités, elle postule qu'il est possible de transformer les substances les unes dans les autres par des traitements physiques appropriés (chauffage, dilution, séparation, distillation, etc.). Le but de ces transformations est de partir d'un matériau impur, la « matière première », et de le « transmuter » en argent puis en or, substances nobles, à l'aide de la pierre philosophale. Cette dernière est un agent capable d'effectuer directement par mélange (voie humide) ou contact (voie sèche) la transmutation.

L'ensemble de cette activité passe par quatre phases typiques : l'œuvre au noir (calcination), l'œuvre au blanc (lessivage, dissolution), l'œuvre au jaune (sublimation), pour terminer par l'œuvre au rouge (incandescence, fusion). L'ensemble constitue le Grand Œuvre. La possession de la pierre philosophale conduit également à l'élixir de longue vie. L'or parfait résulte de la conjonction de deux principes :

le soufre (analogue à l'âme), le mercure (analogue à l'esprit en action). Un troisième principe, le sel (composé réel, solide), a été ajouté plus tardivement. Il appartient à l'adepte de séparer ces principes de la « matière vile » pour les réunir au sein de l'or parfait.

– Le second aspect est moins abstrait, il traite de l'utilisation pratique d'un grand nombre de



L'alchimiste
par David Teniers le Jeune (1650)

matériaux d'origine végétale (colorants en particulier), animale (os calcinés – source de carbone, sang séché) et minérale (oxydes, métaux et alliages très variés). Les techniques et les appareillages mis au point pour ces manipulations constitueront plus tard la base du matériel que l'on trouve dans les laboratoires, sous des formes à peine modifiées.

L'enseignement ésotérique

Bien qu'elle ne fût pas condamnée par l'Église, du moins au Moyen Âge, la pratique de l'alchimie a soulevé la méfiance des autorités, tout en encourageant en sous-main des pratiques de falsification des monnaies en modifiant le titre de l'or ou de l'argent. De grands auteurs de cette longue période comme Michael Scot (vers 1200) ou Roger Bacon (vers 1250) ont établi un parallèle entre la pratique de l'alchimie et la quête spirituelle, l'adepte travaillant sur lui-même en même temps que sur la matière. Craignant que leur activité ne soit dirigée vers des pratiques douteuses et aussi pour donner le change aux autorités, les secrets du savoir alchimique furent transmis par initiation directe entre individus ou par des écrits cryptés, des rébus, que le « vulgaire » ne pouvait comprendre.



L'alchimiste par Brueghel (1558)

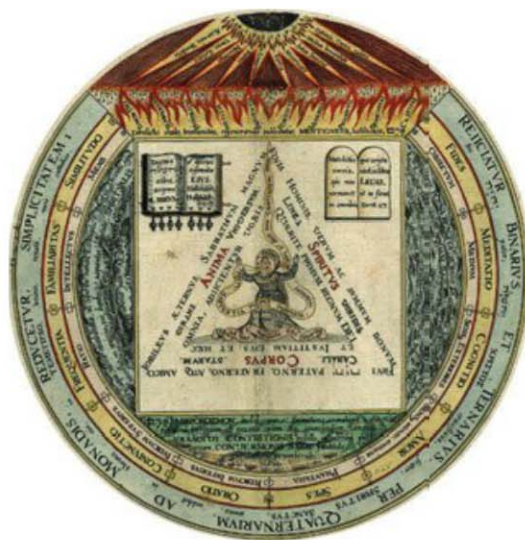


Planche d'un traité d'alchimie de 1595, dû à Khunrath, alchimiste allemand

Du bon usage du vitriol

Les termes utilisés par les alchimistes et passés dans le langage courant sont légion. Ils recouvrent le plus souvent de très longues filiations. Nous en citerons un qui est encore souvent utilisé, *vitriol*, qui désigne aujourd'hui l'acide sulfurique concentré. Les chimistes lui préfèrent le nom d'oléum, qui décrit mieux sa consistance visqueuse. Pour les alchimistes, les lettres qui forment ce mot étaient censées résumer l'ensemble de leurs pratiques : *Visita Interiorem Terrae Rectificando Invenies Operare Lapidem*, ce qui peut être traduit par « Descends dans les entrailles de la terre, en distillant tu trouveras la pierre de l'œuvre. » Une autre tradition remplace *operare lapidem* par *occultum lapidem*, ce qui revient à modifier la fin ainsi : « en distillant tu découvriras la pierre cachée ».

Le terme de vitriol est également utilisé dans la Maçonnerie de rite écossais, où il prend un sens voisin de celui qui était inscrit au fronton du temple de Delphes : « Connais-toi toi-même et tu connaîtras l'univers et les dieux. » « Connais-toi toi-même » était également la devise de Socrate.

Le laboratoire de l'alchimiste



L'apothicaire par Pietro Longhi

Les appareils utilisés par les alchimistes préfigurent ceux qui sont utilisés aujourd'hui dans les laboratoires et même dans l'industrie. Cette relative permanence contraste avec l'évolution de la doctrine alchimique.

Le laboratoire de l'alchimiste

L'alchimiste dans son laboratoire, entouré de grimoires, penché sur son fourneau, est une image familière. Il est intéressant d'en noter les traits dominants. À chaque époque, les graveurs ou les peintres représentent un personnage âgé, évidemment barbu, signe de sagesse. Les détails changent toutefois au fil du temps. Les appareils qu'il utilise sont ceux qui étaient alors en usage courant chez les apothicaires, les métallurgistes et les forgerons.

Il serait même possible de suivre l'évolution de l'appareillage chimique jusqu'à notre époque où, pour des tâches identiques, des appareils très voisins sont utilisés ; seuls les matériaux ont changé avec, en particulier, l'usage généralisé du verre dans les laboratoires.

Il convient de noter que des gravures remontant à l'époque alexandrine (III^e siècle) font déjà mention de tels

appareils et que de très nombreux noms dérivent de l'alchimie arabe qui fut très active et dont les pratiques ont été continuées par les alchimistes médiévaux.

Flacons et creusets

L'usage des flacons de verre est ancien, toutefois les problèmes de bouchage ont toujours constitué une limite à ce mode de conservation des alcools et des acides. L'alchimiste

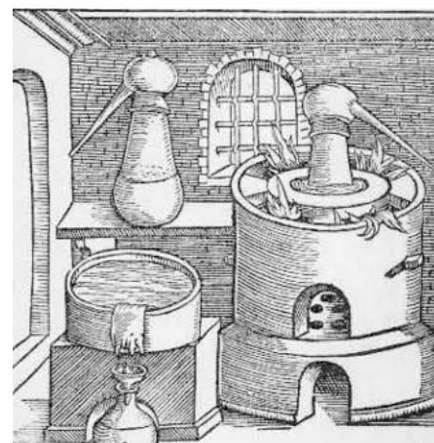


L'alchimiste par David Teniers l'Ancien

utilisait très souvent des matières solides, rangées dans toutes sortes de poteries. Il est possible d'en admirer de nombreux exemplaires dans les apothicaireries, ancêtres de nos pharmacies, comme celle des Hospices de Beaune.

L'athanor

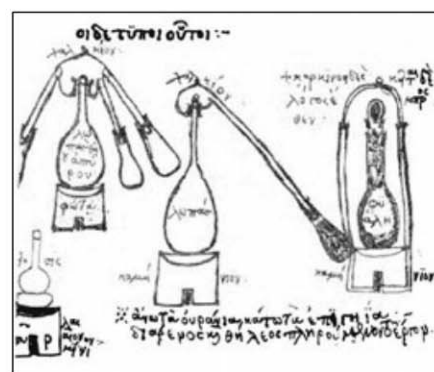
Le four, ou athanor, est l'instrument central du laboratoire ; ce nom est dérivé de l'hébreu *tanur* ou de l'arabe *at-tannur*. En son sein, l'*œuf philosophal*, un creuset fermé, contenait les matières en « digestion » (transformation). Un dispositif pouvait être greffé sur le four afin de séparer par distillation ou sublimation les produits formés dans l'œuf central.



Distillation

L'alambic

Ce nom provient de l'arabe *al'inbiq* et désigne un appareil à distiller rudimentaire. Il permet de séparer les composés liquides d'un mélange. Des « alambics » sont encore utilisés dans la fabrication des spiritueux, mais en fait, ce sont des appareils à distiller perfectionnés qui, pour « faire ancien » ont conservé une forme proche des anciens alambics.



Alambic

Le bain-marie

Ce dispositif, connu depuis très longtemps, est souvent attribué à Albert le Grand (1193-1280). Son origine remonterait à une alchimiste mythique, Marie la Juive qui aurait vécu au III^e siècle.

La pierre philosophale : à consommer avec modération !

Le laboratoire de l'alchimiste, tel qu'il est souvent représenté, ferait frémir un chimiste contemporain ! Chauffer, distiller, condenser, dans un local clos des matières telles que des acides nitrique et sulfurique, des solutions d'alcools ou d'ammoniac, des sels de mercure, des minerais variés, mettait en danger la santé de l'adepte. N'omettons pas les risques d'incendie, sans doute fréquents. Aussi, quand l'imagerie traditionnelle nous montre des vieillards barbus baignant dans les vapeurs de leur athanor, nous pouvons nous demander si, en réalité, ils n'étaient pas vieilliss prématurément.

À supposer que l'un de ces « philosophes » ait atteint le stade de la pierre philosophale, grâce à laquelle il était possible de fabriquer la *panacée*, l'élixir de longue vie, nous pouvons nous demander ce qui s'est passé quand il l'a effectivement bue !



Portrait de Flamel par Balihasar Montcornet (xvii^e siècle)

Nicolas Flamel, habile homme d'affaires ou alchimiste ?

Le cas de Nicolas Flamel (1330-1418) et de son épouse Pernelle est typique des écrits et des faits attribués aux alchimistes. Leur grande fortune a été attribuée à la réalisation du Grand Œuvre.

La fortune des Flamel

Il est difficile de faire la part entre ce que nous savons exactement de la vie réelle des époux Flamel et les multiples récits et légendes, écrits, pour la plupart, longtemps après leur disparition. Nicolas Flamel entre dans la vie active comme écrivain public, copiste rue des Escrivains à Paris, à côté de l'église Saint-Jacques-de-la-Boucherie (vendue comme bien national en 1797 et démontée, il n'en reste que la fameuse tour Saint-Jacques).

Il accède ensuite à la charge de libraire-juré (vers 1368) et épouse alors Pernelle (vers 1370), qui est deux fois veuve et très riche. Le couple commence une série importante de dons et d'œuvres charitables. Ils achètent et font construire de nombreuses maisons dont une seule existe encore aujourd'hui, au 51 de la rue de Montmorency.

Cette fortune, apparemment au-dessus de leur condition, fait naître la rumeur que Nicolas Flamel a réussi à transformer le plomb en or en réalisant le Grand Œuvre, dans le plus grand secret, évidemment. Notons que de telles rumeurs sont alors fréquentes. Par exemple, l'immense fortune de Jacques Cœur (1400-1456) fut également attribuée à l'alchimie, voire à la magie.

La réputation d'alchimiste de Nicolas Flamel a inspiré de nombreux récits, tous postérieurs à sa mort. Par exemple, le *Livre de Flamel* est une traduction apocryphe d'un traité en latin, le *Flos florum* (la « fleur des fleurs ») attribué à un autre alchimiste, Arnaud de Villeneuve (1238-1313).

Portail de l'église Saint-Jacques-de-la-Boucherie, financé en 1389 par Nicolas Flamel, et sur lequel il s'était fait représenter avec son épouse



D'autres traités lui furent encore attribués au XVI^e siècle, sans qu'un seul écrit puisse être réellement authentifié. Le plus célèbre, intitulé *Trois traitez de la philosophie naturelle non encore imprimés*, a été publié en 1612 par un poitevin, Pierre Arnould de la Chevalerie. Citons aussi un ouvrage au titre complexe : *Les figures hieroglyphiques de Nicolas Flamel, ainsi qu'il les a mises en la quatrième arche qu'il a battie au Cimetiere des Innocens à Paris, entrant par la grande porte de la rue S. Denys, & prenant la main droite ; avec l'explication d'icelles par iceluy Flamel* où Flamel « raconte » comment il aurait reçu les secrets du Grand Œuvre des mains d'un mystérieux homme qui lui aurait confié un livre très secret, *Le livre d'Abraham le juif*, donnant la recette de la transmutation. Aujourd'hui encore, Nicolas Flamel continue d'inspirer les amateurs d'ésotérisme !



Extrait de l'*Alchimie de Flamel*
par le chevalier Denys Molinier (manuscrit du XVIII^e siècle)

L'alchimie spéculative : de Flamel à Geoffrey de Peyrac

Le couple fameux, Nicolas et Pernelle Flamel, a été intégré dans l'histoire de Paris et de ses anciens monuments. S'il est douteux que Nicolas soit parvenu à changer le plomb en or, il est toutefois certain que la fortune du ménage a été bien réelle. Il semble que nous soyons en face d'un exemple de spéculation foncière réussie, ce qui est, hélas, beaucoup plus terre-à-terre.

Dans le même ordre d'idée, l'immense fortune de Jacques Cœur n'est pas le fait de la transmutation des métaux en or, mais le résultat de pratiques commerciales hardies et très rentables avec le Levant. Cela lui vaudra la disgrâce du roi Charles VII. Un sort semblable atteindra son lointain émule, Fouquet, qui tombera sous la vindicte de Louis XIV.

Bien sûr, nous ne manquerons pas de citer Geoffrey de Peyrac, le malheureux et boiteux mari d'Angélique, comme si la réussite alchimique était systématiquement mal vue des autorités.

Paracelse, précurseur de la recherche médicale



Portrait de Paracelse

Philippus Theophrastus Aureolus Bombastus von Hohenheim (1493-1541), typique des grands esprits de la Renaissance, aborde avec des idées neuves tous les domaines du savoir.

Un citoyen du monde

Paracelse aborde l'ensemble du savoir de son temps avec une insatiable curiosité. Il y apporte un esprit nouveau, tourné vers l'expérimentation et la mise au point de procédures reproductibles. Il s'inscrit toutefois dans la tradition alchimiste de son époque, tout en y apportant des connaissances nouvelles en chimie et en médecine.

Comme tous les grands artistes et savants de son époque, sa formation et son activité l'entraînent à voyager sans cesse. Après avoir travaillé dans les mines, il quitte sa région natale, près de Zurich, pour préparer un diplôme de médecine qu'il passe à Ferrare en 1516. Il quitte alors son nom pour celui, plus court, de Paracelse (allusion à Celse, un autre médecin). Il parcourt alors toute l'Europe.

Vers 1524, il utilise ses très vastes connaissances alchimiques pour les appliquer sous le nom de *chimiatrie* à la médecine. Il préconise l'extraction et la purification des substances végétales et minérales afin d'en tirer des préparations reproductibles. Il est à ce titre considéré comme l'un des fondateurs de la pharmacopée moderne.

Auteur et chercheur infatigable, il publie un nombre impressionnant d'ouvrages allant de la magie à la métallurgie.

En alchimie, il introduit la notion de *sel*, un principe mixte correspondant au corps solide, qui vient compléter ceux de *soufre*, attaché à l'âme, et de *mercure*, attaché à l'esprit. Paracelse s'intéresse à l'action des substances chimiques sur l'homme et à l'astrologie. Il préconise l'action du zinc (mot qu'il invente) et des sels d'argent et de cuivre.

Il professe l'asepsie et le nettoyage des plaies à l'aide d'un mélange d'huiles essentielles qu'il appelle *mumie*. Il

Ouvrage de médecine de Paracelse
publié en 1565 à Francfort

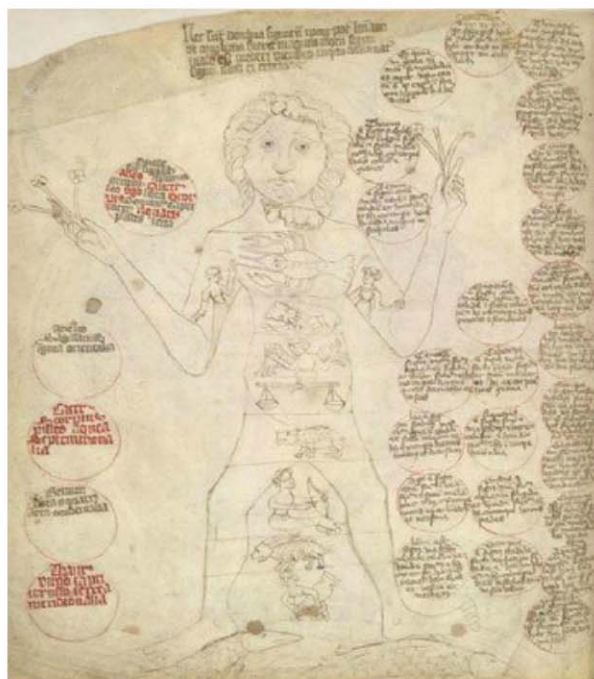


est considéré comme le père de la toxicologie. En particulier, il signale que le mercure peut soigner la syphilis ou tuer le malade : tout est question de dosage. Cette approche qualitative renouvelle considérablement la pharmacopée ancienne.

Son œuvre écrite couvre un nombre considérable de domaines. Citons, entre autres : *Des maladies invisibles et de leurs causes* (1532), *Le trésor des alchimistes* (non daté), ou encore *le Livre des Merveilles* (1531).

L'originalité de Paracelse

En rompant avec des siècles de tradition figée dans la reproduction des recettes anciennes, il introduit une ébauche de méthode scientifique en médecine et en pharmacologie. À côté du caractère peu compréhensible pour nous de ses doctrines alchimiques, il préconise plus concrètement de purifier et caractériser les substances afin de rendre leur utilisation reproductible, sous la forme de médicaments clairement décrits. C'est une nouveauté considérable qui ouvre la voie aux médicaments dosés que nous connaissons. En se livrant à l'expérimentation et à l'observation critique, il rejoint le grand courant novateur de la Renaissance qui va conduire à la rupture avec la pratique ancienne de la science avant tout basée sur la reproduction de savoirs et de recettes rendus intangibles par une longue filiation ésotérique.



Page d'un traité d'astrologie médicale

Du bon usage de la mumie

Paracelse, qui fut en de nombreux domaines un pionnier, n'en restait pas moins attaché à des pratiques anciennes, souvent mêlées de magie. En voici un exemple avec l'onguent armaire qui était supposé guérir les blessures à distance :

À des époques bien antérieures à celle de Paracelse, la *mumie* (ou *mummie* ou encore *mumma*) était une mixture composée d'ingrédients variés, y compris des parties humaines décomposées, voire des extraits de momie diversement broyés ou dissous. On l'utilise dans la recette très simplifiée de l'onguent armaire : mélanger la mousse qui se forme sur les crânes humains à de la graisse humaine, du sang humain, de l'huile de lin, de l'essence de térébenthine et enfin de l'argile. On obtient un onguent dans lequel il suffit de plonger l'arme qui a causé la blessure. Il faut répéter l'opération : la guérison est assurée même si le blessé et l'arme sont très éloignés.

Faut-il ajouter que cette recette suscita de nombreuses polémiques, certains allant même jusqu'à la contestation pure et simple !



Georgius Agricola

Georgius Agricola publie *De re metallica*

Georgius Agricola (1494-1555) est considéré comme le père de la métallurgie et de la minéralogie.

Un grand ingénieur de la Renaissance

Comme beaucoup d'érudits de son époque, il change son nom allemand *Georg Pawer* en *Georgius Agricola* (comme *pawer*, *agricola* signifie littéralement « fermier »).

Il commence son *cursus* à Zwickau en Saxe, puis va à Leipzig où il étudie la médecine, la physique et la chimie. Il se rend ensuite en Italie où il passe son doctorat en 1526. De retour en Saxe, il est nommé en 1527 à Joachimstahl, important centre

minier, avec pour tâche de décrire, mettre au point et perfectionner tout ce qui touche au travail de la mine et des métaux. Il met alors toutes ses connaissances et son expérience au service de la rationalisation de l'ensemble des techniques relevant de son domaine.

En 1530, il publie *De re metallica*, qui va devenir l'ouvrage de référence en métallurgie, en chimie des minerais et des métaux, bien que de nombreux autres traités explorant les mêmes sujets paraissent alors un peu partout. Le succès de ce livre vient de ce qu'il est d'un usage aisé et accessible.

L'originalité de *De re metallica*

C'est en ingénieur, entièrement tourné vers la pratique, qu'il aborde ses travaux. Il se réclame du travail encyclopédique de Pline l'Ancien. Bien qu'il s'inspire en d'autres circonstances de l'alchimie, il récuse tout ce qui peut relever des croyances, alors très abondantes pour tout ce qui touche au monde souterrain et même au travail des minerais et des métaux.

Gravure extraite de *De re metallica*

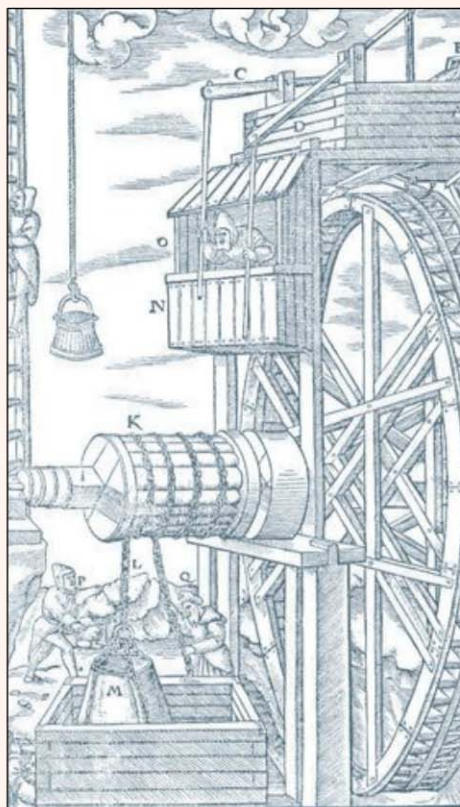
La précision de ses descriptions de machines, des différents types de minerais et des traitements chimiques qui leur sont appliqués, ne trouvera son équivalent que dans le travail des encyclopédistes au XVIII^e siècle.

Cet ouvrage est une véritable somme de connaissances exploitables, aisément accessibles, ce qui le distingue radicalement des innombrables écrits ésotériques médiévaux où toutes les formes de savoir étaient cryptées et n'étaient éventuellement accessibles qu'à quelques initiés. L'ouvrage d'Agricola est l'un des premiers qui décrive clairement un domaine où la science et l'expérience accumulée se complètent efficacement. La meilleure preuve en est la très longue prospérité de ce traité qui servira de référence jusqu'au XVIII^e siècle.

La démarche d'Agricola est caractéristique des grands ingénieurs de la Renaissance. Sans remettre en cause les connaissances acquises, il les ordonne et les rend accessibles en les systématisant. Il prépare ainsi l'éclosion d'une science nouvelle basée sur l'observation et l'expérience, en rupture avec la pratique médiévale qui se référait en priorité à la tradition et l'imitation des modèles anciens.

Poulies et engrenages

Il est intéressant d'effectuer un rapprochement entre les machines décrites par Agricola (1494-1555), utilisées dans le travail des mines, et les célèbres dessins de Léonard de Vinci (1452-1519). Agricola n'avait sûrement pas connaissance des dessins de Vinci qui n'étaient pas diffusés, voire connus alors. Il existe cependant de troublantes analogies entre les dispositifs, les poulies, les engrenages, les contrepoids. Cela montre que Vinci s'est inspiré des dispositifs techniques qui étaient utilisés dans les différents corps de métiers par les ingénieurs de son époque. Il avait, par exemple, pu voir les ouvriers et les architectes dirigés par Bramante et Michel-Ange édifier le dôme de Saint-Pierre de Rome, à partir de 1506, en utilisant les machines les plus performantes. Il nous semble préférable de parler de confrérie des grands ingénieurs, plutôt que d'attribuer une gloire rétrospective à tel ou tel.



Gravure extraite de *De re metallica*

1597

Andreas Libavius écrit le premier traité de chimie systématique



Andreas Libavius

Andreas Libavius (1550-1616) est l'un des premiers à exposer dans un traité les propriétés des substances chimiques. Ses descriptions contrastent avec les écrits allégoriques des alchimistes de son temps.

Le premier traité de chimie

Les premiers écrits de Libavius sont en opposition avec les traités ésotériques alors en usage, avec des références à la kabbale, voire à la magie. Il combat vivement les théories de Paracelse et de ses successeurs, qu'il juge empreintes de mysticisme, voire de superstition.

En 1597, il publie son ouvrage majeur, *Alchemia*, qui est considéré comme le premier traité de chimie. Pour la première fois, il décrit les composés chimiques, leur préparation et leur séparation, en langage clair, aidé par de nombreuses illustrations. Les expériences qu'il décrit sont *a priori* reproductibles. Contrairement à la pratique de son époque, il cite ses sources.

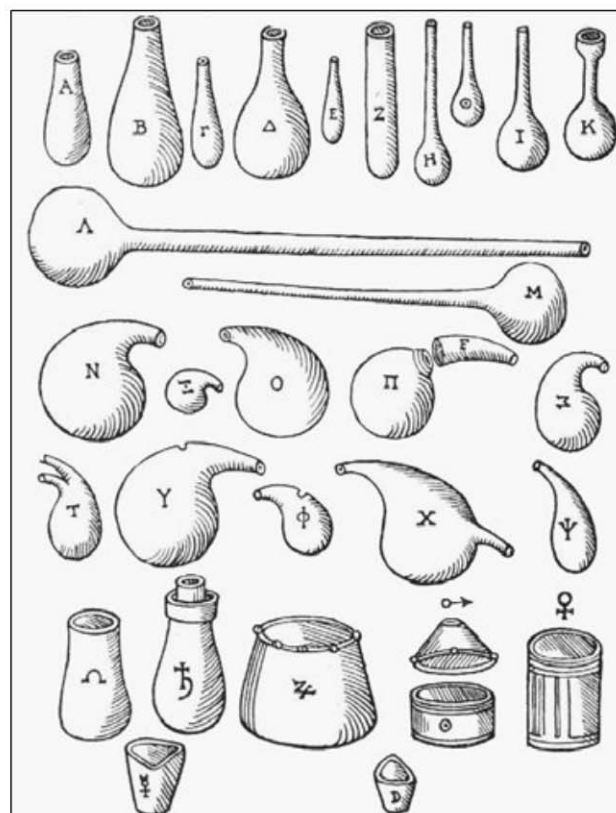
Reconstitution
du laboratoire de Libavius
à Rothenburg



En récusant la façon d'écrire sous forme allégorique et cryptée qui a prévalu pendant des siècles, il met ses textes à la portée d'un utilisateur versé dans la pratique expérimentale. Cette démarche constitue une véritable rupture avec une longue tradition. Ce traité servira de référence pendant près de deux siècles.

Des synthèses nouvelles

Libavius ne se borne pas à décrire les composés et appareillages connus. Il décrit aussi avec précision l'obtention de composés nouveaux comme le chlorure d'étain, longtemps appelé : « liqueur fumante de Libavius ». Il précise également la façon de préparer de nombreux acides à partir de composés nettement identifiés. Son traité constitue donc non seulement une véritable somme des connaissances de son époque, mais en plus il sera utilisé par les futurs chimistes pour développer de nouvelles techniques et synthèses expérimentales.



Instruments dans *Alchemia*, 1606

Une liqueur fumante !

La liqueur fumante de Libavius est essentiellement constituée de chlorure stannique, SnCl_4 . Ce dernier réagit très vivement avec l'eau pour donner de l'oxyde d'étain SnO_2 et de l'acide chlorhydrique, HCl , selon la réaction $\text{SnCl}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SnO}_2 + 4 \text{HCl}$. Si l'on expose du chlorure stannique à l'air ambiant, les traces d'eau présentes dans l'air suffisent à produire de l'oxyde d'étain, qui forme des fumées blanches, constituées par un solide, l'oxyde, à l'état de brouillard dense, et contenant de l'acide chlorhydrique, très corrosif.

La propension du chlorure d'étain à réagir avec l'eau contenue dans l'atmosphère pour donner un mélange très agressif a conduit à son utilisation comme gaz de combat pendant la Première Guerre mondiale. On l'utilise aujourd'hui dans l'industrie de manière plus pacifique, en particulier pour le traitement de surface du verre par dépôt d'une très fine couche d'oxyde d'étain.

[Les écritures en formules, les équations chimiques et les dénominations modernes ne sont évidemment pas utilisées à l'époque car elles font appel à des connaissances qui ne seront acquises qu'à partir du XIX^e siècle.]

Descartes énonce sa théorie mécaniste de la matière



Descartes par Franz Hals

Le rejet de l'alchimie

Les spéculations alchimiques et leurs formulations ésotériques ne pouvaient rencontrer chez Descartes qu'un total scepticisme, voire un rejet catégorique. En effet, les principes de base de l'alchimie attribuaient à la matière des qualités occultes ainsi qu'une subtile concordance entre l'esprit de l'adepte et ses opérations pratiques. Ces présupposés s'opposaient frontalement à la volonté de Descartes d'aborder toute connaissance sous le prisme du doute systématique. De plus, Descartes ramenait les transformations de la matière aux seuls aspects mécaniques ce qui tendait à faire de la chimie, une fois dépouillée de tous ses aspects ésotériques, une partie mineure de la physique. Toutefois, Descartes ne s'est pas directement attaché à l'étude de la chimie expérimentale, et c'est par le biais de

ses théories philosophiques et de ses études du mouvement des objets qu'il a inspiré la naissance de la chimie en tant que science autonome.

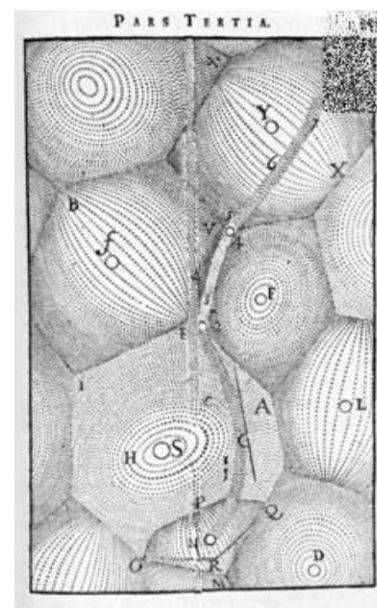
Une matière agitée de mouvements calculables

Pour Descartes, la matière est caractérisée par l'étendue et le mouvement. Il reprend une partie des explications des atomistes, tout en refusant l'existence du vide. Dans ses *Principes de la philosophie*, publiés en 1644, il imagine un modèle selon lequel, à l'origine, la matière statique était composée par des cubes jointifs. Leurs mouvements ont par la suite érodé leurs arêtes, créant une sorte de poussière (matière subtile) et laissant des particules irrégulières plongées au sein de tourbillons qui les relient de façon continue. Toutes les transformations de la matière, en particulier les réactions chimiques, résultent ensuite de la composition mécanique de l'ensemble de tous les mouvements de ces particules et des tourbillons associés. Descartes sous-entendait que si l'on parvenait à calculer les mouvements de la matière à l'aide des lois de la physique, il deviendrait possible de comprendre et de prédire l'ensemble des phénomènes observables.

Il est clair que ce schéma qui est élaboré sur des bases purement abstraites, sans la moindre référence à l'expérience, sera abondamment critiqué dès son époque. Toutefois deux faits sont à considérer.

Le premier est que la théorie mécaniste a rencontré beaucoup de succès auprès des chimistes de son époque. Avant tout, elle permettait de s'affranchir des théories alchimistes en apportant à la pratique chimique la caution d'une réflexion rationnelle. De plus, Descartes apportait des vues nouvelles sur l'atomisme ancien et incitait à son renouvellement. Gassendi en particulier s'en inspira (voir plus loin).

Le second argument est que la théorie mécaniste des mouvements des corps en fonction de leur forme, qui n'est pas sans rappeler les théories anciennes de Lucrèce, sera appelée à une grande postérité, malgré la critique virulente de Newton. C'est en utilisant les lois des chocs élastiques entre corps solides que Boltzmann élaborera sa théorie cinétique des gaz. Il en va de même pour l'étude contemporaine de la cinétique des réactions chimiques où les molécules sont assimilées à des sphères de taille variable permettant de calculer le nombre de leurs chocs efficaces à l'aide de méthodes probabilistes.



Les tourbillons de Descartes (extrait des *Principes de la Philosophie*)

Descartes chez Les Femmes savantes

Au XVII^e siècle, la philosophie de Descartes et les sujets scientifiques étaient discutés dans les salons. En voici un exemple, extrait des *Femmes savantes* de Molière (Acte III, scène 2), qui résume, en gardant un ton très ironique, une partie des doctrines qui faisaient le fond de la fameuse querelle des Anciens et des Modernes.

PHILAMINTE

Le sexe aussi vous rend justice en ces matières ;
Mais nous voulons montrer à de certains esprits,
Dont l'orgueilleux savoir nous traite avec mépris,
Que de science aussi les femmes sont meublées.
[...]

TRISSOTIN

Je m'attache pour l'ordre au péripatétisme.

PHILAMINTE

Pour les abstractions j'aime le platonisme.

ARMANDE

Épicure me plaît, et ses dogmes sont forts.

BELISE

Je m'accommode assez pour moi des petits corps ;
Mais le vide à souffrir me semble difficile,
Et je goûte bien mieux la matière subtile.

TRISSOTIN

Descartes pour l'aimant donne fort dans mon sens.

ARMANDE

J'aime ses tourbillons,

PHILAMINTE

Moi ses mondes tombants.

Gassendi enseigne l'atomisme au Collège royal



Pierre Gassendi
par Louis-Édouard Rioult (1846)

Pierre Gassendi (1592-1655) a largement contribué au renouvellement des théories atomistes d'Épicure et Lucrèce.

La vie d'un grand scientifique

En 1617, Gassendi entre dans les ordres. Il entame une longue carrière d'astronome en effectuant de très nombreuses observations des planètes et des comètes. C'est dans le domaine de l'astronomie qu'il acquiert une renommée internationale, qu'il entretient avec de très nombreux correspondants, parmi lesquels Hobbes, Kepler et tous les grands astronomes européens. Spécialiste de l'observation des planètes et des phénomènes météorologiques, il donne le nom d'aurores boréales aux irradiances de la haute atmosphère observées dans les pays nordiques. Défenseur de Galilée, il contribue très activement à la diffusion de ses théories. En 1641, il effectue des expériences sur la chute des corps dans un navire en mouvement, montrant qu'un corps solide tombe à la verticale du mât d'où il est lâché. En vive opposition avec Descartes, tant sur sa philosophie qu'au sujet du vide, il s'oppose également à sa physique en réfutant le fait que des esprits immatériels puissent soutenir le mouvement et surtout en prônant le primat de l'expérience sur la pensée rationnelle menée de manière abstraite. Il étudie avec Fermat les lois du mouvement et considère qu'il faut introduire le temps dans les équations du mouvement.



Aurore boréale

Un atomiste convaincu

En 1645, Gassendi est nommé professeur de mathématique et d'astronomie au Collège royal, futur Collège de France, où il choisit de faire un cours, très suivi, sur l'*atomisme* de Démocrite et Lucrèce. La querelle avec Descartes s'envenime, ce dernier n'hésitant pas à traiter Gassendi de matérialiste et l'appelle « mon très chair ». Gassendi n'alimente pas la controverse et se réconcilie même avec Descartes en 1648, bien que leurs points de vue restent irréductibles. Les attaques de Descartes n'étaient toutefois pas sans fondement car, bien que théologien, Gassendi est considéré comme l'un des pères du matérialisme moderne. Toutefois, l'atomisme qu'il professe reste essentiellement philosophique et sans base expérimentale réelle. Ses travaux et les nombreuses discussions qu'il mène en préconisant le recours à l'expérience pour élaborer une nouvelle *philosophie naturelle*, inspireront la communauté scientifique de son temps et seront largement repris par Newton.



Cratère Gassendi sur la Lune

Un atomiste à vue de nez

Cyrano de Bergerac (1619-1655) fut disciple de Gassendi (1592-1655). Il prend prétexte des états imaginaires de la Lune pour rappeler les axiomes de base de l'atomisme. Dans l'extrait suivant, il décrit les fameux « atomes crochus » chers à Lucrèce :

[Un habitant de la Lune parle à un terrien]. Il faut, ô mon petit animal ! après avoir séparé mentalement chaque petit corps visible en une infinité de petits corps invisibles, s'imaginer que l'Univers infini n'est composé d'autre chose que de ces atomes infinis, très solides, très incorruptibles et très simples, dont les uns sont cubiques, d'autres parallélogrammes, d'autres angulaires, d'autres ronds, d'autres pointus, d'autres pyramidaux, d'autres hexagones, d'autres ovales, qui tous agissent diversement, chacun selon sa figure.

[extrait de : Cyrano de Bergerac, *Voyage dans la Lune*, Garnier Flammarion, 1970, p. 97]

Van Helmont introduit la notion de gaz



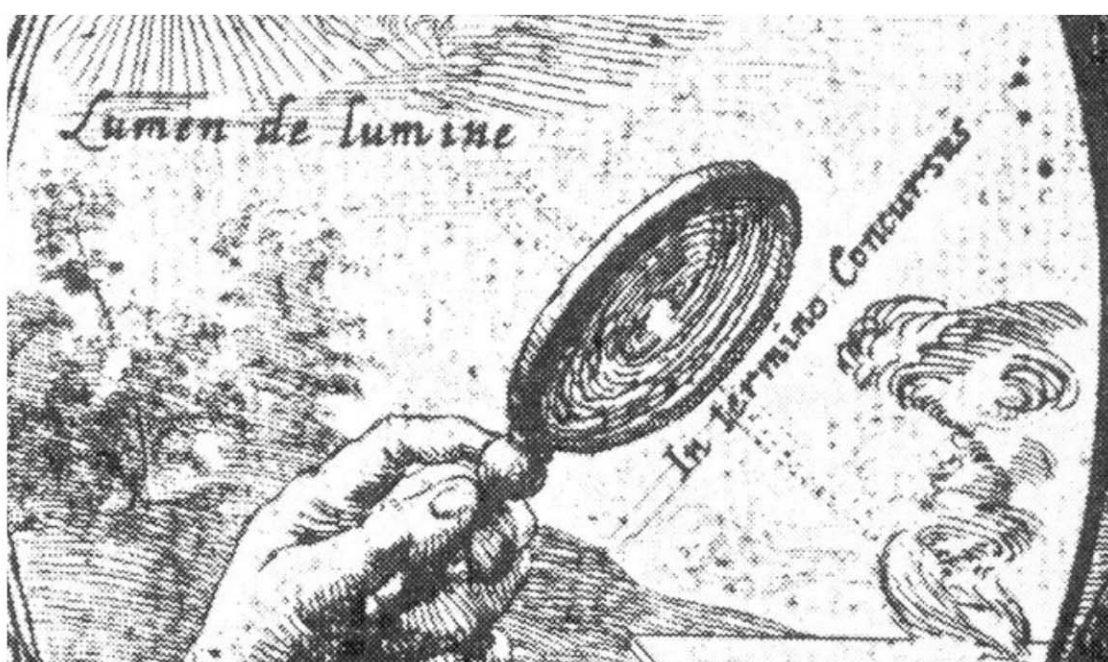
Van Helmont par Robert Hooke

Dans l'ouvrage posthume de Jean-Baptiste Van Helmont (1579-1644), *Ortus medicinae*, publié par son fils François-Mercure, est introduite la notion de gaz.

Un alchimiste de transition

Les travaux de Van Helmont permettent de discerner la rupture qui s'opère entre les doctrines alchimistes et la chimie moderne. Alchimiste convaincu, il pense même un temps avoir réalisé la transmutation du mercure en or, et appelle son fils François-Mercure. Toutefois, il s'attaque à la théorie des éléments d'Aristote en réalisant une expérience célèbre sur la croissance des plantes :

Dans un pot contenant de la terre sèche soigneusement pesée, il cultive une plante pendant quelques années en l'arrosant. À la fin de l'expérience, il pèse séparément la plante et la terre restante ; il constate que le poids de la terre a à peine diminué. Il montre que l'eau ne peut se transfor-



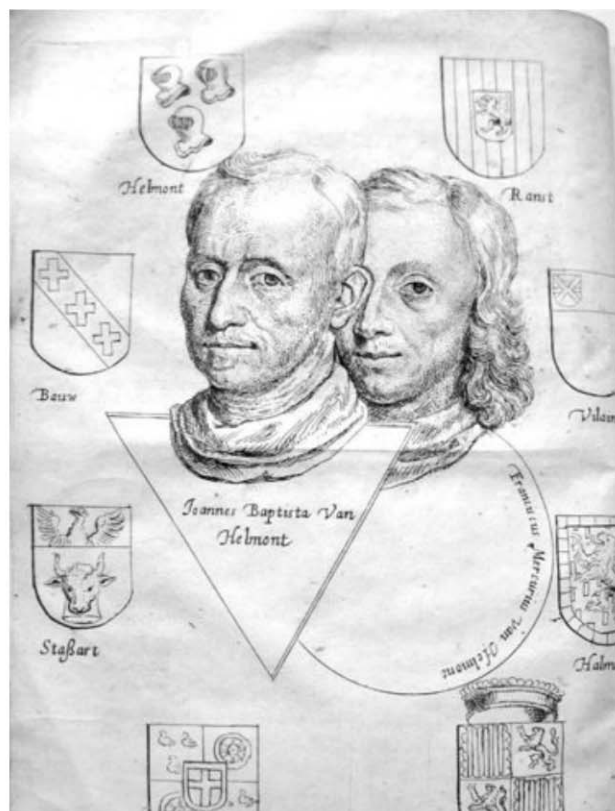
Extrait de l'incipit de l'un des ouvrages de Van Helmont

mer en terre et qu'elle a fourni la substance de la plante. Cette interprétation est à la fois juste et fausse. Juste parce qu'effectivement l'eau ne se transforme pas en terre. Fausse car elle ignore le rôle déterminant du gaz carbonique dans la croissance de la plante. Elle montre néanmoins qu'il entend soumettre à l'expérience et éventuellement réfuter les théories anciennes. Dans la même perspective, il démontre que la transmutation du fer en cuivre dans certaines conditions résulte d'une erreur d'observation.

Van Helmont pionnier de la chimie

Son apport le plus important concerne la notion de gaz qu'il définit clairement. Il nomme *gaz sylvestre* le gaz obtenu en brûlant du charbon. Il obtient le même gaz en attaquant du calcaire par un acide, ou encore en captant le gaz de fermentation du raisin. Ainsi, il caractérise diverses synthèses d'un même gaz, le gaz carbonique, CO_2 .

Son apport en physiologie est notable. Il montre qu'il est possible de corriger les excès d'acidité de l'estomac en utilisant des bases faibles (qu'il appelle alcalis).



Van Helmont avec son fils Franciscus Mercurius, lequel a publié, après la mort de son père, une part importante des travaux de celui-ci

Un adepte de la génération spontanée

Par l'utilisation raisonnée des techniques expérimentales, Van Helmont s'inscrit dans la lignée de ceux qui vont faire émerger la chimie moderne en la séparant sans retour de l'alchimie. Ses travaux vont inspirer les développements de la chimie des gaz, en particulier les travaux fondamentaux de Boyle (1627-1691) et de Mariotte qui conduiront à la fameuse loi de Boyle-Mariotte.

À côté de cette rigueur expérimentale, c'est un partisan convaincu de la génération spontanée. Il décrit l'obtention de souris à partir de grains de blé et d'une chemise imprégnée de sueur humaine. Cette erreur sera confortée par la première observation au microscope des micro-organismes par van Leeuwenhoek en 1674, ceux-ci lui semblant être omniprésents. En 1718, Louis Joblot montra que les micro-organismes provenaient d'une contamination par l'air, mais il ne fut pas suivi. Il faudra attendre les expériences décisives de Pasteur, beaucoup plus tard, pour abandonner définitivement cette théorie complètement fausse.

Robert Boyle énonce la loi des gaz parfaits



Robert Boyle par Johann Kerseboom (1689)

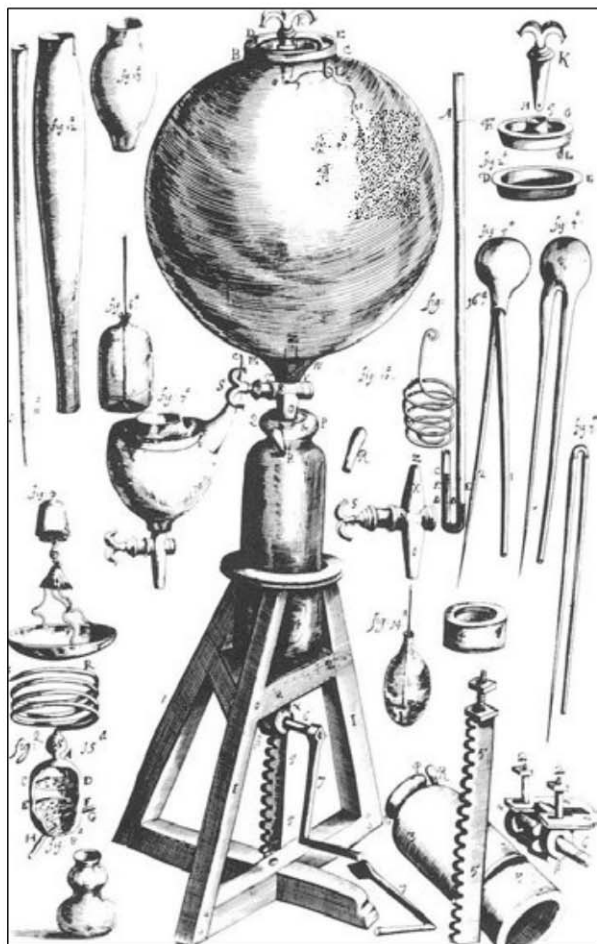
Robert Boyle (1627-1691) définit la science empirique, expérimentale, comme la véritable « philosophie naturelle ». De manière indépendante de Mariotte, il énonce la loi des gaz parfaits $P_1V_1 = P_2V_2$ (à température constante), qui va devenir fondamentale en chimie.

Un savant et un théologien

Né dans une riche famille irlandaise, sa vie est partagée entre la théologie et la science expérimentale. Après des études à Eton, il parcourt l'Europe. À Florence, en 1641, il prend connaissance des travaux expérimentaux de Galilée et engage alors un virage décisif vers la science expérimentale. De retour à Oxford, il participe au Collège Invisible, association de savants qui donnera naissance à la Royal Society, en 1660. Il définit la « philosophie naturelle » comme la science des faits expérimentaux, idée qui sera reprise par Newton dans le titre de ses fameux *Principes de la philosophie naturelle*.

Travaux sur les gaz

En 1654, avec son assistant Robert Hooke (1635-1703), il perfectionne une pompe à air à partir de l'appareil d'Otto von Guericke. Cet appareil va lui permettre d'étudier quantitativement les propriétés des gaz. En 1662, il énonce la loi dite des gaz parfaits : $PV = \text{constante}$ à température donnée [P désigne la pression et V le volume d'une quantité donnée de gaz]. Cette loi est découverte indépendamment par Mariotte et



Pompe à air fabriquée par Robert Boyle

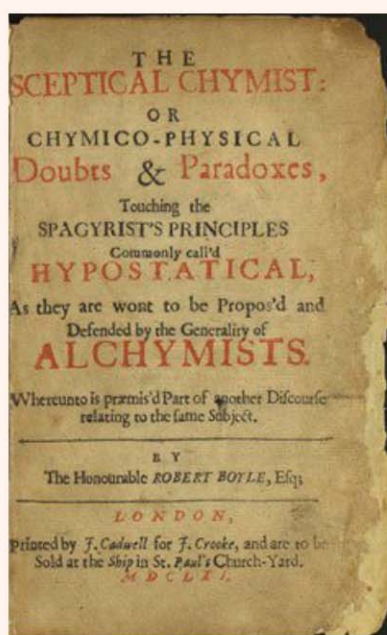
porte le nom de *loi de Boyle-Mariotte*. Boyle décrit les gaz comme étant composés de particules indépendantes, séparées et en mouvement. Cette intuition, qui est en franche opposition avec la théorie des quatre éléments, s'inscrit dans le renouveau de la pensée atomiste et va servir de base aux travaux d'Avogadro qui donneront au concept de molécule une forme définitive.

Étude des combustions

Boyle étudie le rôle de l'air dans les combustions et la respiration. Dans *The Sceptical Chymist*, il réfute les théories alchimistes, tout en développant la notion de composition des substances, ce qui est un premier pas vers l'analyse chimique

Le Collège Invisible

À côté de son activité scientifique, Boyle a toujours mené une intense activité religieuse. Il aurait appartenu à la société nommée Invisible College ainsi que l'attestent des lettres qu'il écrivit entre 1646 et 1647. Cette société, dont les noms des membres devaient rester secrets, avait été fondée au moment de la première révolution anglaise (1641-1649) et aurait donné naissance plus tard à la Royal Society, fondée en 1660. Il existe une littérature en langue anglaise très abondante sur ce fameux Collège Invisible. Nous retiendrons que ses membres s'engageaient à propager la « religion naturelle et révélée ». De fait, à sa mort, Boyle laissa de grosses sommes pour la propagation de la foi chrétienne au moyen de conférences, qui se poursuivent encore de nos jours en Angleterre.



Incipit de *The Sceptical Chymist*

Becher et Stahl étudient la combustion



Portrait de Johann Joachim Becher



Portrait de Georg Ernst Stahl

Pionniers de l'étude de la combustion, Johann Joachim Becher (1635-1682) et son élève Georg Ernst Stahl (1659-1734) réalisent les premiers d'une longue série de travaux sur les transferts de matière et d'énergie, qui ne s'achèveront que beaucoup plus tard.

Johann Joachim Becher

Très actif, Becher mène de front une activité de professeur de médecine, de commerçant et d'homme politique. C'est avec les termes de l'alchimie qu'il aborde pour la première fois en 1667, dans *Éducation physique*, l'étude des processus mis en jeu dans les combustions. Il décrit un corps combustible comme étant formé de trois « terres » distinctes, - la *terra lapida*, qui est la partie vitrifiable, fixe, donnant des résidus pondérables, la *terra mercurialis*, qui est susceptible de changements, et enfin la *terra pinguis* ou terre inflammable, qui est immatérielle, mais produit de la chaleur quand la combustion la libère.

Quelle est la partie d'un matériau qui produit la chaleur en brûlant alors que le reste donne des résidus ? Le mérite de Becher est d'avoir tenté de répondre à la question, et d'aborder ce domaine qui allait devenir le centre des discussions et des controverses au XVIII^e siècle, jusqu'aux travaux de Lavoisier qui infirmeront définitivement sa

théorie. Seule la connaissance du mécanisme précis de la combustion apportera beaucoup plus tard une réponse correcte et montrera que la question était mal formulée.

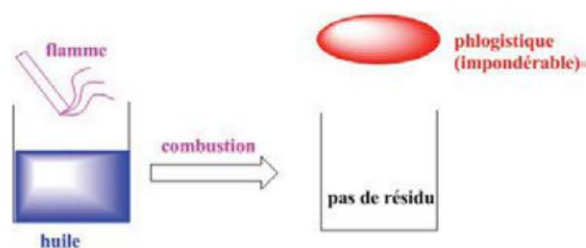
Georg Ernst Stahl

Stahl exerce, lui aussi, la profession de médecin. Sur la base des travaux de Becher, il reprend l'étude des combustions et appelle en 1703, la *terra pinguis*, *phlogiston* (du grec *phlogistos* : inflammable). L'expression va connaître une grande fortune !

Selon Stahl, un corps contient plus ou moins de phlogistique susceptible d'être libéré lors de la combustion, comme montré dans le schéma ci-dessus. Ainsi, l'huile et le papier qui brûlent pratiquement sans laisser de résidus sont très « chargés » en phlogistique, alors que le bois en contient encore, mais moins.

L'étude de la combustion complète de l'huile nous conduit à faire deux remarques. Premièrement, sa description ne donne aucun renseignement sur ce qui se passe au cours de la combustion. Deuxièmement si le phlogistique est impondérable, que devient la masse de composé qui a brûlé ?

La difficulté qui résulte de cette question a été l'objet de très nombreuses discussions. Il est en effet clair pour nous aujourd'hui que la théorie de Stahl viole l'un des axiomes les plus fondamentaux de toute la chimie que Lavoisier énoncera sous la forme célèbre : « Rien ne se perd, rien ne se crée, tout se transforme. »



Schématisation de la théorie de Stahl

Une *felix culpa* et une erreur sur le nom

La théorie du phlogistique, bien que fausse, peut être considérée comme une faute heureuse. Véritable défi lancé à l'ensemble des scientifiques de son époque,

les plus grands esprits de la chimie d'alors vont s'y confronter, pendant plus d'un siècle, avant de parvenir à une théorie correcte de la combustion, à laquelle Lavoisier et d'autres attacheront leurs noms.

Une autre erreur commune pour les chimistes de langue française est liée au nom de l'un des objets les plus utilisés en chimie : le bécher. En fait, le regretté Becher n'a rien à voir avec ce nom, qui provient de l'allemand et signifie simplement gobelet.



Verre dit « becher »

Newton expose sa théorie de la matière



Isaac Newton par Godfrey Kneller (1702)

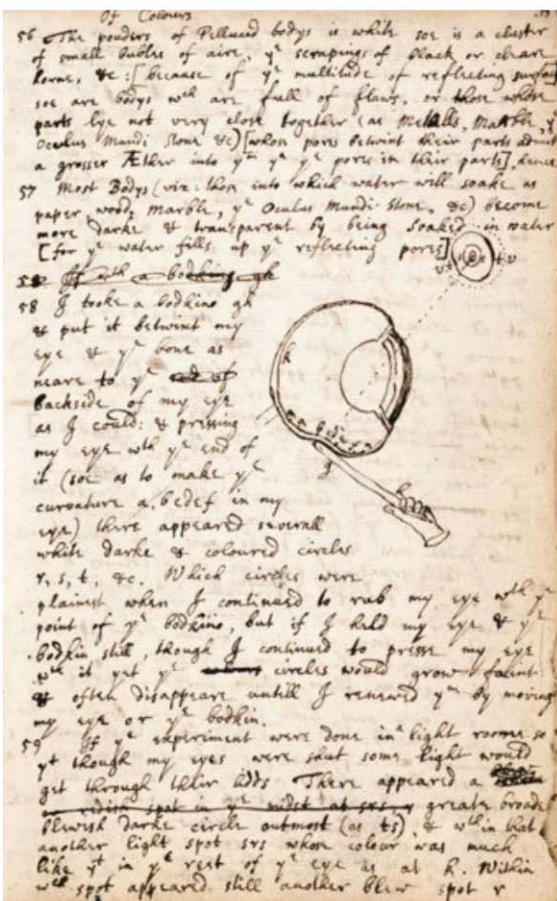
L'influence d'Isaac Newton (1643-1727) sur la chimie naissante reste peu connue. Bien qu'étant un alchimiste convaincu, il propose dans *De la gravitation* une explication très novatrice des forces qui lient les atomes dans les corps chimiques.

Un alchimiste peu conventionnel

Newton est avant tout connu pour ses travaux de mécanique, publiés en 1687 dans les fameux *Principes mathématiques de la philosophie naturelle*, et dans le domaine de l'optique, avec le traité *Opticks* paru en 1704. Avant sa nomination au poste de professeur de mathématiques à l'université de Cambridge en 1669, Newton s'est livré à de nombreux travaux d'alchimie en étudiant l'éventuelle transmutation des métaux. Il s'initie en 1666 à la chimie à travers les ouvrages de Robert Boyle et il continuera ses recherches en alchimie jusqu'à la fin de sa vie. Avant la parution de ses ouvrages fondamentaux, Newton explique sa propre conception de la matière dans un manuscrit intitulé *De la gravitation et de l'équilibre des fluides*, écrit aux environs de 1670 et qui sera publié après sa mort.

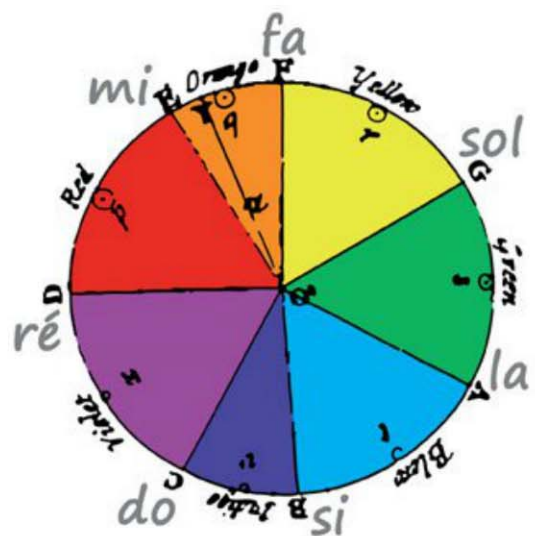
La structure de la matière selon Newton

Dans *De la gravitation*, Newton s'attaque de manière radicale et systématique aux théories de Descartes. Tout en reconnaissant l'existence des atomes, il rejette la théorie cartésienne de l'éther qui soutient les mouvements et admet l'existence du vide. Ses arguments sont essentiellement basés sur l'expérience, à l'inverse de Descartes qui mettait en avant l'exercice de



Un manuscrit de Newton traitant de l'optique

la raison. Il réfute l'identification de la matière à l'étendue et admet l'existence de parties vides entre les atomes. Il va plus loin et propose, par analogie avec ce qu'il observe de la gravitation, que les atomes massifs sont attirés par une force de même nature, mais se repoussent à très courte distance, conduisant à une distance d'équilibre, sans expliquer la nature de ce dernier effet. Cette explication, essentiellement intuitive, correspond de façon frappante à ce que nous connaissons aujourd'hui des forces qui s'exercent au sein de la matière. Toutefois, il faut apporter un très sérieux bémol : les forces d'attraction et de répulsion entre atomes ne sont pas gravitationnelles mais résultent des seules forces électroniques. Il faut également noter que le fait de décrire des forces d'attraction et de répulsion paraissait alors comme un retour à des forces occultes du type alchimique et qu'elles ne furent pas adoptées par les chimistes de son époque qui restèrent en ce domaine, plus proches des théories de Descartes.



Cercle chromatique de Newton

On y constate une correspondance, selon Newton, entre les sept couleurs principales et les sept notes de la gamme (notées de A à G).

Newton n'était pas un tendre !

En 1696, Newton démissionne du poste qu'il occupe à Cambridge pour devenir gardien, puis maître de la monnaie l'année suivante, poste qu'il obtient grâce à l'appui de son ami, Charles Montagu. Il prend sa charge très au sérieux et met toute son énergie à traquer les faux-monnayeurs. Entre 1698 et 1699, il mène l'enquête, ce qui conduit dix suspects à être condamnés à mort par écartèlement. Parvint-il à obtenir des aveux sans employer la torture ou à tout le moins des méthodes assez radicales ? La question reste posée car il ordonna la destruction des rapports d'enquête. Newton a dit au sujet de ses théories : *hypotheses non fingo* (« je ne fais pas d'hypothèses »). Apparemment, il ne reculait pas pour autant devant les moyens à employer !

Lémery et Rouelle, créateurs de la chimie moderne en France



Nicolas Lémery par Nicolas Pitau



Guillaume-François Rouelle

En 1675, Nicolas Lémery (1645-1715) et, en 1759, Guillaume-François Rouelle (1703-1770) publient deux fameux *Cours de chimie*. Ils sont considérés, à juste titre, comme les créateurs de la chimie moderne en France.

Nicolas Lémery

D'origine protestante, il commence ses études d'apothicaire à Rouen, puis en 1666, il vient travailler à Paris auprès de Christophe Glaser, l'apothicaire du roi Louis XIV. Il devient « démonstrateur de chimie » et donne des leçons au Jardin du Roi. Il séjourne ensuite à Montpellier où il donne des cours qui ont un grand succès. De retour à Paris en 1672, il continue cours et démonstrations, mais à partir de 1683 commencent les persécutions religieuses. Il se rend alors en Angleterre. Après la révocation de l'Édit de Nantes (1685), il abjure le protestantisme et finit par ouvrir une boutique d'apothicaire à Paris. Il enseigne la chimie et la pharmacie pendant plus de vingt-cinq ans ; ses cours sont de véritables événements scientifiques et mondains.

En 1675, il publie son *Cours de chimie* qui va connaître treize éditions et sera traduit partout en Europe. Il rompt complètement avec les enseignements alchimiques. Il introduit pour la première fois la notion de mécanisme réactionnel, dans des termes corpusculaires qui rappellent ceux de Lucrèce avec ses atomes

Guillaume-François Rouelle

Il travaille à des sujets très variés, allant du raffinement industriel du salpêtre à l'étude des procédés d'embaumement des Égyptiens. D'un tempérament colérique, il n'en est pas moins très largement pillé et plagié par de nombreux chimistes, ce qui, évidemment, attise sa verve. Ses contemporains disaient que s'il n'était pas mort au cours de ses expériences, c'était par pur hasard !

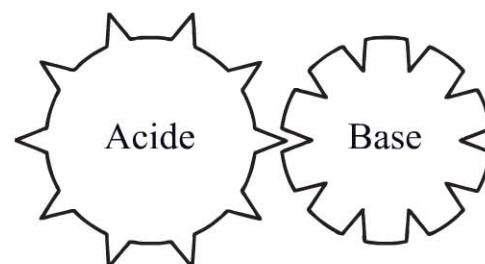
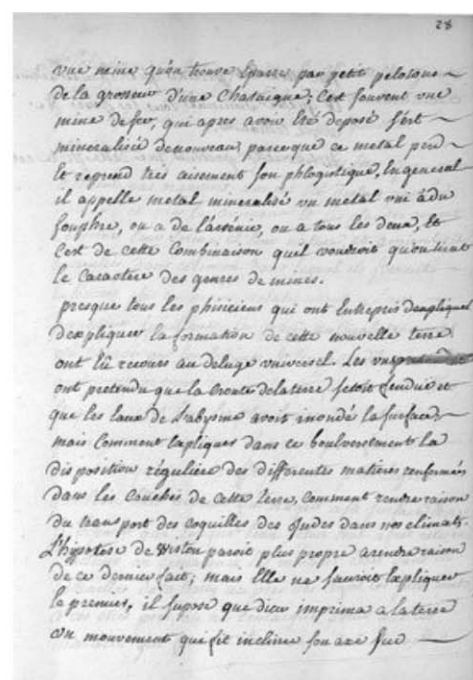


Schéma de la relation acide-base selon les idées de Lémery

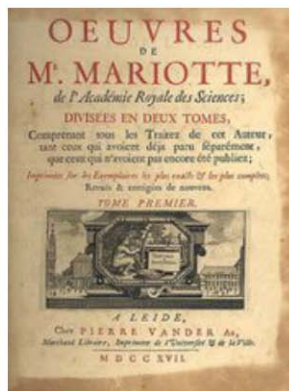


Cours manuscrit de Rouelle

Les tribulations d'un potard protestant :
la chimie vaut bien une messe...

Lémery était protestant. Un arrêt royal du 4 mars 1683 ordonne aux protestants de quitter leurs charges. Il est obligé de vendre sa boutique et démissionne de sa charge d'apothicaire. Il se rend alors en Angleterre pour proposer ses services au roi Charles II, mais sans grand succès. Il regagne la France et passe un doctorat de médecine à l'université de Caen. Il exerce alors la médecine, ce qui était encore permis aux protestants. La révocation de l'Édit de Nantes, le 18 octobre 1685, lui interdit également l'exercice de la médecine. C'est un esprit pragmatique : le 8 janvier 1686, avec toute sa famille, il abjure le protestantisme. Peu rancunier, le roi lui accorde alors de nouvelles lettres patentes lui permettant d'ouvrir une nouvelle boutique et un laboratoire « près de la fontaine Saint-Séverin » où ne tardent pas à se presser les étudiants passionnés par son remarquable enseignement.

Mariotte retrouve, indépendamment, la loi de Boyle



Édition de 1717
des œuvres de Mariotte

Mariotte (1620-1684) publie à partir de 1676 quatre traités de physique. Dans celui qui est intitulé *De la nature de l'air*, il redécouvre la loi $PV = \text{constante}$, que Boyle avait énoncée en 1660. Cette loi est appelée depuis loi de Boyle-Mariotte.

Edme Mariotte

Bien qu'il fut prêtre titulaire, il se consacra principalement à sa carrière scientifique. Nommé tôt à l'Académie des sciences, peu après sa fondation en 1666, comme physicien, son œuvre scientifique couvre des domaines de recherche très variés. Ses quatre essais de physique, parus de 1676 à 1679, abordent de nombreux domaines allant de la mécanique (étude des percussions), à la vision et à l'étude des propriétés de l'air. C'est dans cette partie de ses travaux qu'il redécouvre, de manière indépendante, la loi que Boyle avait énoncée en 1662. Cette loi énonce que le produit « Pression x Volume » est constant pour un gaz à température fixe.

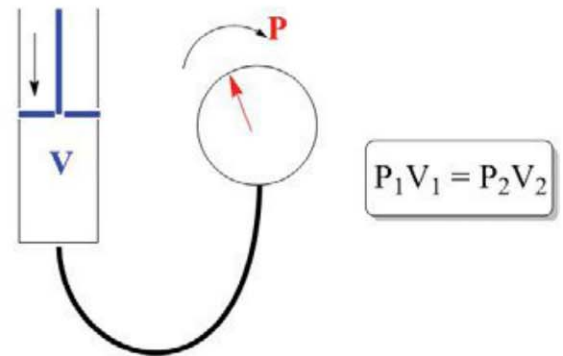
Cette loi, nommée depuis *loi de Boyle-Mariotte*, est appelée à jouer un rôle fondamental dans les développements futurs de la chimie (il faut noter que le nom



Colbert présente à Louis XIV les membres de l'Académie Royale des sciences créée en 1667 par Henri Testelin (1680) ; Mariotte serait le sixième à la droite de Colbert

de Mariotte est souvent omis par les auteurs de langue anglaise qui ne citent que Boyle). C'est sur la base de cette égalité que seront établies les lois de Charles (1878) et de Gay-Lussac (1802).

Les travaux de Mariotte sur la nature de l'air établissent aussi sa masse spécifique, sa compressibilité et sa solubilité dans l'eau. Mariotte montre aussi la relation existant entre la pression atmosphérique et la météorologie, et il aborde la variation de la pression en fonction de la hauteur par rapport au niveau de la mer. L'ensemble des travaux de Mariotte illustre le rôle central de l'expérience dans des domaines très variés. Cette disposition d'esprit qui est également celle des travaux de Pascal sur la pression, est relativement nouvelle en France. Elle va largement contribuer à illustrer le rôle de l'Académie des sciences dans les développements de la science moderne.



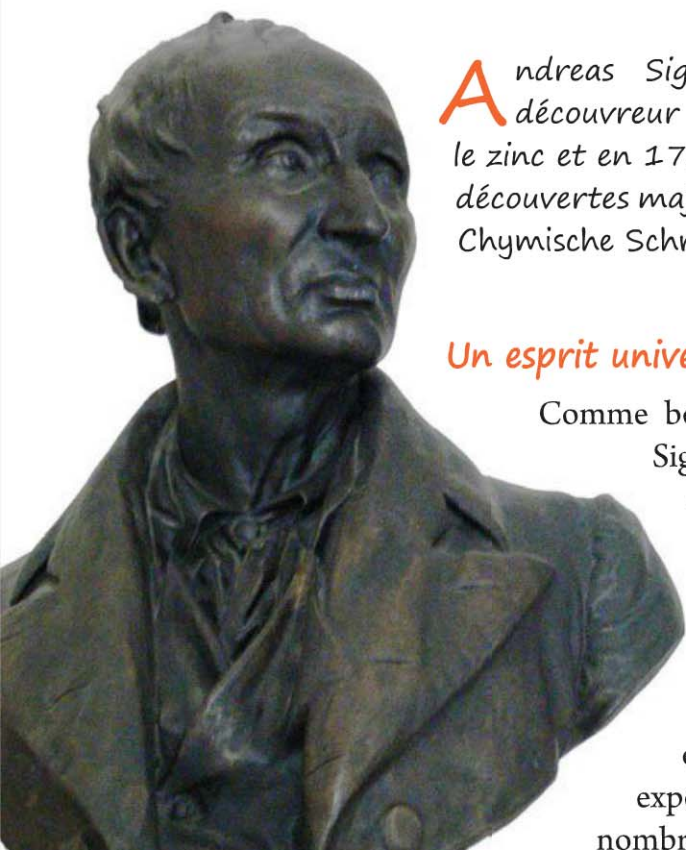
Schématisation de la loi de Boyle-Mariotte

Un précurseur en horticulture

La renommée des travaux de Mariotte sur les propriétés des gaz parfaits a largement éclipsé le fait qu'il fut un pionnier dans l'étude des phénomènes liés à la croissance des végétaux.

Dans son *Éloge de Mariotte*, publié en 1773, Condorcet analyse l'œuvre du grand physicien et attire particulièrement l'attention sur son *Essai de Logique*, mais il ne fait aucune allusion au physiologiste qui écrivait au conseiller Lantin, en 1676, une *Lettre sur le sujet des Plantes*. Une telle méconnaissance étonne d'autant plus que ce premier traité français de biologie végétale, très remarqué à sa parution, fut réédité plusieurs fois jusqu'en 1740. Il faut croire que l'originalité même de cette œuvre qui se détournait d'une mode attachée surtout à l'étude de l'anatomie et de la systématique fut pour un temps responsable d'un oubli quasi général ; d'ailleurs elle ne pouvait être appréciée à sa juste valeur qu'après l'essor de la chimie et de la biologie expérimentale.

Marggraf découvre le sucre de betterave



Buste de Marggraf

Andreas Sigismond Marggraf (1709-1782) est un découvreur particulièrement fécond ; en 1746 il isole le zinc et en 1754 l'alumine. Nous lui devons de nombreuses découvertes majeures dont les travaux qui ont été réunis dans *Chymische Schriften* (Berlin, 1761-1767, deux volumes).

Un esprit universel

Comme beaucoup de chimistes de son époque, Andreas Sigismond Marggraf est un esprit universel. Il étudie d'abord la pharmacie à Berlin, dans l'officine de son père. Il voyage ensuite et apprend la chimie, la médecine, la minéralogie et les techniques de la métallurgie. À vingt-neuf ans, il est nommé à l'Académie des sciences de Berlin et prend la direction du laboratoire de chimie qui lui est associé. Ses découvertes résultent d'un travail expérimental très précis, s'exerçant dans de très nombreux domaines.

Marggraf découvre le sucre de betterave

En 1754, il publie *Expériences chimiques faites dans le dessein de tirer un véritable sucre de diverses plantes qui naissent dans nos contrées*, où il décrit pour la première fois l'extraction du sucre à partir de la betterave.

Cette découverte, au départ analytique, sera parfois attribuée à son élève Achard qui reprendra les expériences en les extrapolant sur de grandes quantités. Elles seront reprises à très grande échelle en France, pendant le Premier Empire, afin de contrer le blocus sur le sucre de canne exercé par les navires anglais. L'utilisation de la betterave sucrière est devenue par la suite universelle.

D'autres découvertes

Marggraf fit bien d'autres découvertes, nous n'en citerons que quelques-unes. Il propose en particulier une technique pour isoler le phosphore, en très faible quantité, à partir de l'urine. Vers 1740, il décrit la préparation de l'acide phosphorique (H_3PO_4).

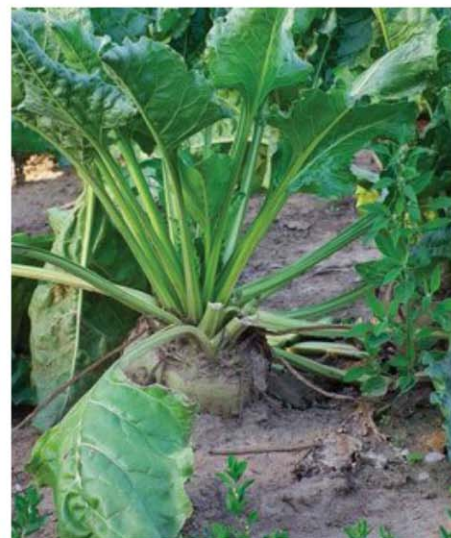
En 1746, il met au point une méthode de fabrication du zinc, métal déjà isolé, indépendamment, par Anton von Schwab et William Champion. Il en obtient de grandes quantités en calcinant de la calamine (sulfate de zinc hydraté) en présence de charbon, ce qui conduira rapidement, après des modifications techniques, à l'extraction industrielle du zinc.

En 1754, il isole l'alumine à partir de l'alun (sulfate d'aluminium et de potassium, un matériau connu depuis l'Antiquité). Au cours de ses expériences, il utilise le fait que de petites quantités de matières convenablement brûlées donnent des flammes caractéristiques. C'est un premier pas vers l'analyse des propriétés des flammes, aujourd'hui très utilisée dans la spectroscopie de flamme, méthode d'identification des composants de substances diverses. Ce fait était connu des alchimistes, mais n'avait pas été utilisé à des fins analytiques.

Si la plupart de ses très nombreuses découvertes chimiques ne trouvèrent pas d'applications immédiates, il n'en reste pas moins que Marggraf fut un découvreur infatigable, d'une précision étonnante compte tenu des moyens dont il disposait.



Timbre en hommage notamment à Marggraf



Betterave sucrière

La postérité du « petit zinc »

Paracelse a donné le nom de zinc à partir du mot allemand *zinke* (aiguille) qui désignait certains résidus de calcination d'un minerai de calamine. C'est Marggraf qui a ouvert la voie à son exploitation industrielle. Il y a fort à penser qu'il ne se doutait pas du formidable essor que cette métallurgie allait connaître, avec plus de 10 millions de tonnes utilisées annuellement.



Si le mot « zinc » est devenu indissociable de celui de bistrot, le célèbre « petit zinc », nous ne réalisons pas souvent que la plupart des toits de Paris en sont couverts et qu'il est à la base de la quasi-totalité des gouttières. Près de 50% du zinc total est utilisé pour la galvanisation de l'acier, qui consiste à déposer une fine couche de zinc sur la surface métallique. L'acier galvanisé résiste beaucoup mieux à la corrosion.

Zinc



Représentation la plus célèbre de Cavendish
par Georges Wilson

Cavendish découvre l'hydrogène et la composition de l'eau

Henry Cavendish (1731-1810) est un savant d'une exceptionnelle fécondité. Ses découvertes en chimie et en physique apportent des connaissances radicalement nouvelles.

L'homme

C'est un personnage curieux – un authentique original – qui a beaucoup contribué à populariser l'image du savant fou. Cadet de famille, il ne dispose pas de gros moyens au départ, mais en 1773, il hérite d'un oncle très riche, ce qui lui permet de créer son propre laboratoire et une bibliothèque où il peut mener ses travaux en toute indépendance.

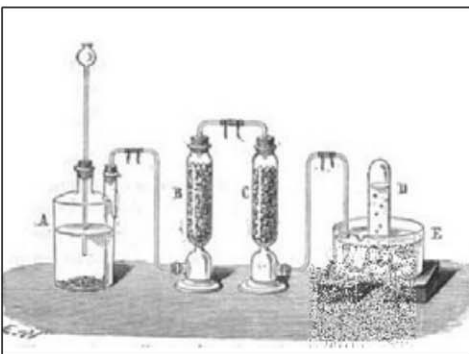
C'est un timide maladif, un complexé dirions-nous par euphémisme. Il refuse tout contact, même visuel, avec les femmes et interdit qu'on fasse de lui le moindre portrait. C'est la raison pour laquelle on ne dispose de lui que des croquis pris à son insu et, bien sûr, de nombreuses caricatures.

Sa chimie

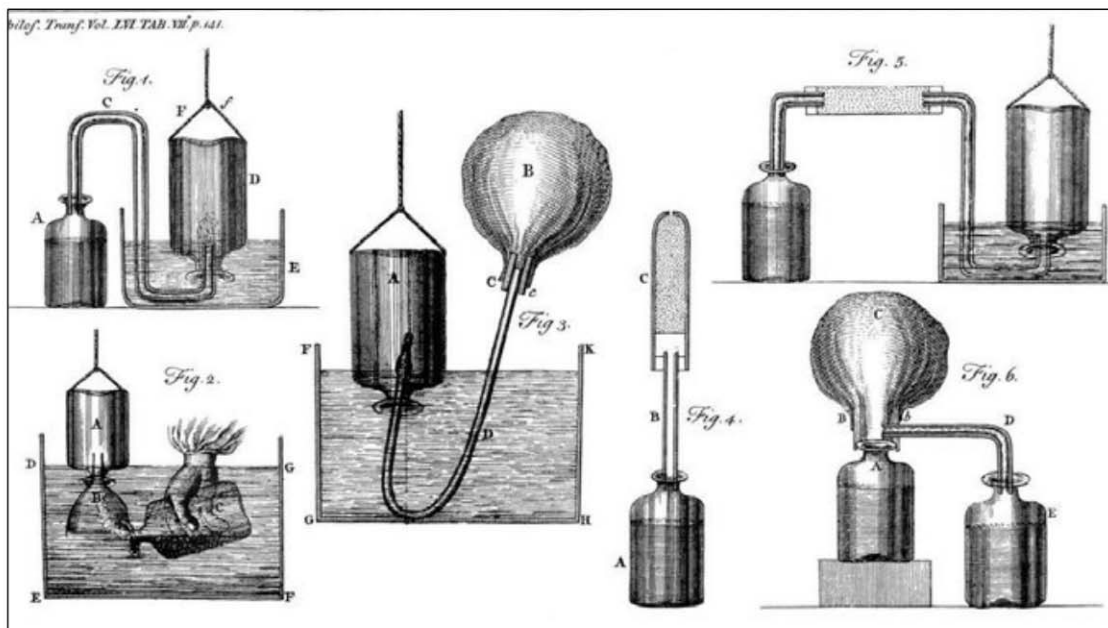
Sa gloire est toutefois basée sur des contributions d'une importance capitale et d'une grande originalité, tant en chimie qu'en physique. Il établit notamment la composition de l'air. En 1766, il présente à la Royal Society de Londres un mémoire intitulé *Sur les airs factices* où il démontre que l'hydrogène qu'il isole possède une densité dix fois inférieure à celle de « l'air commun ». Il démontre également que le

gaz carbonique, « air fixé », est plus lourd que l'air – dans un rapport égal à 1,5 – et qu'il inhibe toute combustion.

En 1783, il reprend ses mesures précédentes avec plus de précision. Il révèle que l'eau résulte de la combustion de l'hydrogène dans l'oxygène. Il montre ensuite que l'azote se combine à l'oxygène en présence d'étincelles électriques, phénomène qui a lieu lors des orages.



Un appareil pour isoler et purifier l'hydrogène



Expériences de Cavendish

Sa physique

Ses travaux de physique sont également importants. Il fabrique la première balance de torsion qui sera par la suite très utilisée. Elle lui permet de calculer la constante gravitationnelle de Newton et la densité moyenne de la terre. Il réalise de très nombreuses expériences sur la conductivité électrique, utilisant même son propre corps comme galvanomètre pour mesurer qualitativement ce phénomène ! Ces résultats seront d'une très grande importance pour l'étude future de l'électrolyse. Il travaille également sur les notions de chaleur massique et de chaleur latente et aborde la notion de conservation de l'énergie.

Une silhouette et rien d'autre !

Le caractère excentrique de Cavendish a beaucoup contribué à populariser son image, en occultant parfois l'importance de son œuvre scientifique considérable dont une grande partie ne fut connue qu'après sa mort, lors de l'analyse des documents qu'il avait laissés. C'est sans conteste l'un des plus grands chimistes de son temps, doublé d'un physicien d'exception. Il dispute à Lavoisier et Priestley le titre de fondateur de la chimie moderne.

Son aversion des femmes et ses réticences à communiquer en public ont fait l'objet de nombreuses études médicales. En se basant sur ses phobies et le fait qu'il refusait de changer d'habits et de chapeau et surtout refusait d'être peint, certains psychiatres pensent qu'il était atteint du syndrome d'Asperger qui est une forme d'autisme.

Priestley isole l'oxygène ou « air déphlogistiqué »



Joseph Priestley

Homme de conviction, Joseph Priestley (1733-1804) a mené, parallèlement à son activité scientifique, des travaux de philosophe, de théologien protestant et d'homme politique.

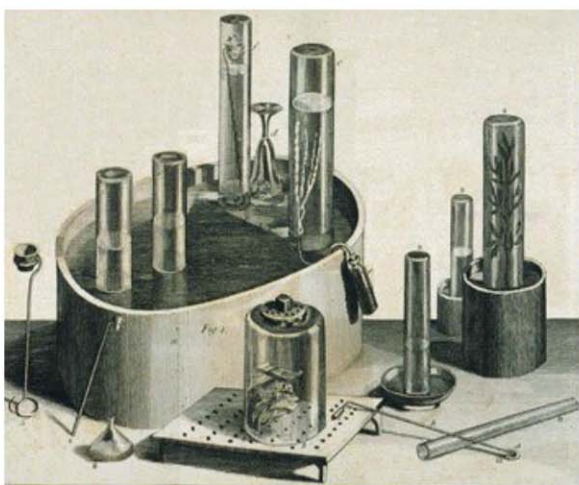
Priestley

Homme des Lumières, Priestley a toujours pensé et professé que l'étude des phénomènes physiques entraînait dans le cadre plus vaste d'une réflexion sur la nature et la condition humaine, en liaison avec ses convictions religieuses et politiques. Son œuvre et ses écrits portent sur de très nombreux domaines des sciences physiques et sociales. Professant la tolérance, il fut un admirateur de l'Amérique naissante et de la Révolution française. Heurtant les convictions de son entourage britannique et voyant sa vie menacée, il dut s'exiler aux États-Unis où il mourut.

Une œuvre scientifique considérable

Priestley aborde en parallèle l'étude de l'électricité et celle de la chimie. Il montre une très grande habileté dans la pratique expérimentale en inventant « l'eau gazeuse » qui est un mélange d'eau et de gaz carbonique sous légère pression. Cette découverte est appelée à un formidable essor. Avec la publication, de 1774 à 1776, de six volumes intitulés *Expériences et observations sur différentes sortes d'air*, il s'inscrit dans la lignée des chimistes éminents.

Il décrit avec précision l'air nitreux (monoxyde d'azote, NO) ; l'air acide (acide chlorhydrique, HCl) ; l'air alcalin (ammoniac,



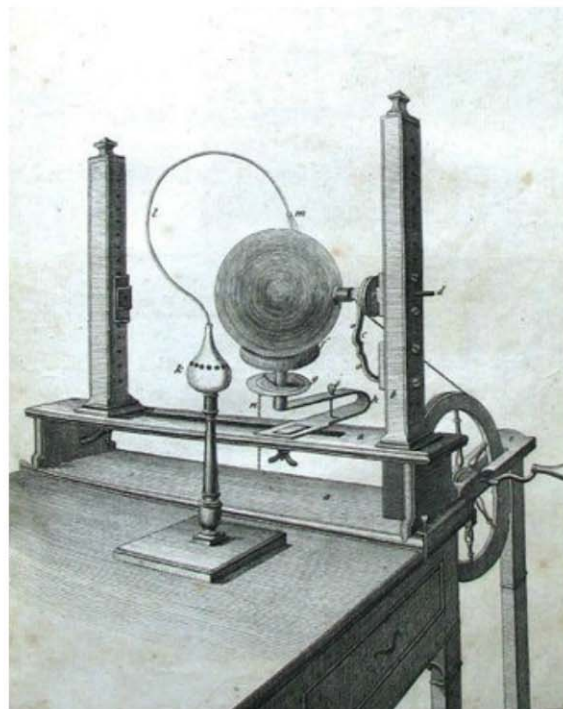
Appareils pour réaliser une expérience sur l'air

NH_3) et surtout l'oxygène (nom donné alors à la molécule de dioxygène, O_2). Fervent adepte de la théorie du phlogistique, il nomme la substance qu'il obtient à partir de l'air usuel, en concentrant la lumière solaire sur de l'oxyde de mercure, *air déphlogistiqué*.

Ce travail est exposé à Lavoisier qui travaille alors sur le même sujet, lors d'un passage à Paris en 1774. Celui-ci combattra la théorie du phlogistique et baptisera *oxygène* la substance isolée par Priestley, et par lui-même dans des conditions très voisines.

Au cours de très nombreuses expériences menées sur le vivant et les plantes, Priestley observe qu'une souris survit dans l'air déphlogistiqué. Il finit par en respirer lui-même, et trouve que c'est agréable, voire grisant. Il établit également, au cours de ses expériences, un rapport entre l'oxygène et le sang qui le transporte au cours de la respiration.

En 1775, il met aussi en évidence, et isole, l'air vitriolique acide qui n'est autre que le dioxyde de soufre (SO_2).



Expérience d'électricité

Joseph Priestley, homme des Lumières

Priestley n'a pas vraiment découvert les gaz sur lesquels il travaillait, mais il les a isolés par des procédures expérimentales très détaillées, aisément reproductibles : c'est un expérimentateur de très grand talent. Il fut également connu pour l'ensemble de son œuvre philosophique qui eut une grande influence sur la pensée de son temps.

À ses yeux, la pratique de la science n'a d'intérêt que si elle s'inscrit dans une approche plus complète de l'homme. Ses travaux, en accord avec son activité de pédagogue et de théologien, ont beaucoup inspiré les philosophes anglo-saxons. Sa métaphysique est voisine de celle des philosophes britanniques utilitaristes, en particulier Jeremy Bentham et John Stuart Mill.

Scheele publie, un peu tard, ses découvertes sur l'oxygène et le chlore



Carl Wilhelm Scheele

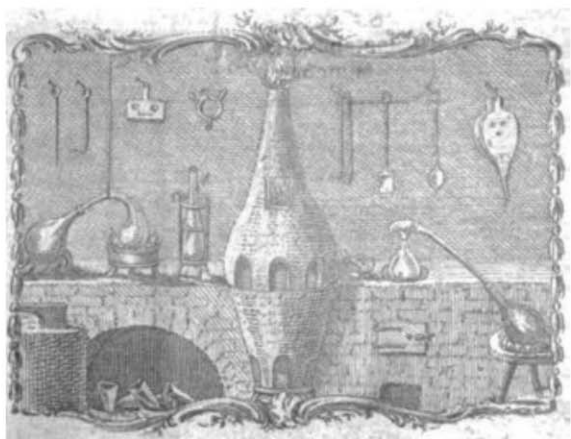
Chimiste suédois d'une étonnante fécondité, Carl Wilhelm Scheele (1742-1786) publie, un peu tard, en 1777 seulement, une grande partie de ses résultats, en particulier la découverte de l'oxygène, effectuée plusieurs années auparavant. Priestley a déjà réalisé et publié, en 1774, la même découverte.

Un expérimentateur hors pair

Dès l'âge de quatorze ans, Scheele entre en apprentissage chez un apothicaire, puis il travaille comme pharmacien à Stockholm, à partir de 1768. En 1770, il commence à suivre des cours de chimie à l'université d'Uppsala et dès lors enchaîne les découvertes. En étroite relation avec l'exploitation minière, il dispose de nombreuses matières premières. Expérimentateur d'une très grande habilité, il met au point dès 1769, la fabrication du phosphore à l'échelle industrielle. Travaillant sur des échantillons miniers, il découvre le baryum et le manganèse en 1774, en collaboration avec Johan Gottlieb Gahn, le molybdène en 1778 et le tungstène en 1781.

Études sur les gaz

C'est pour ses études sur les gaz qu'il est universellement connu. En 1777, il publie *Traité chimique de l'air et du feu*, où il relate une grande partie de ses travaux sur les gaz. Adversaire résolu de la théorie du phlogistique, il montre que le dioxygène O_2 (appelé couramment oxygène),



Gravure extraite du *Traité chimique de l'air et du feu*

correspond à 20% du volume de l'air. Certains de ses travaux non publiés, connus seulement dans sa correspondance, inspirent Priestley et Lavoisier.

Il découvre aussi un gaz verdâtre qu'il appelle chlore (*chloros* veut dire vert en grec). Il caractérise aussi d'autres gaz : le cyanure d'hydrogène (HCN), le fluorure d'hydrogène (HF) et le sulfure d'hydrogène (H₂S).

En chauffant de l'huile d'olive avec de l'oxyde de plomb, il isole le glycérol, (appelé souvent glycérine), de formule :



ouvrant la voie à l'étude des corps gras.



La pharmacie de Scheele



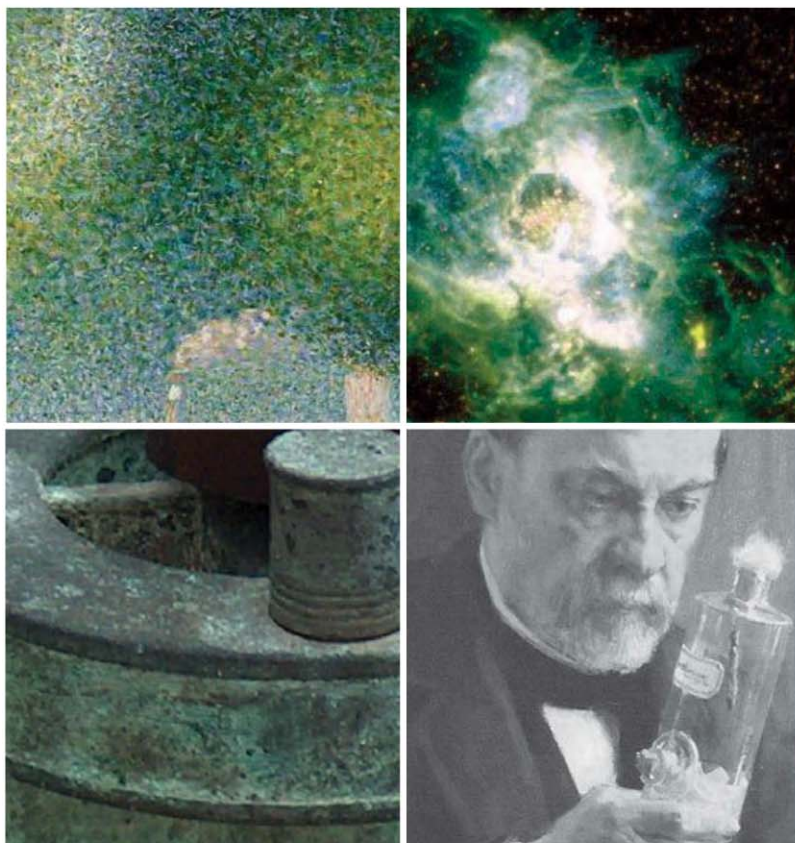
La scheelite, minéral de tungstène

Un goûteur trop zélé

Il est connu que Scheele travaillait avec des instruments rudimentaires, sans prendre beaucoup de précautions. Cela lui fut très probablement fatal. Comme beaucoup de chimistes de son époque, il caractérisait souvent les nouveaux composés qu'il isolait par leur aspect, leur odeur et même leur goût. Au cours de ses études sur les gaz, il est amené à respirer un très grand nombre de gaz toxiques, voire mortels, tel l'acide cyanhydrique, poison mortel même en faible quantité et dont il mit au point la fabrication. Certes, il n'a pas dû goûter l'acide cyanhydrique et pas trop en respirer : il serait mort sur le champ ! Mais le simple fait d'y avoir été exposé, ainsi qu'à d'autres toxiques comme le chlore, suffit à expliquer qu'il mourut (auréolé de gloire) à l'âge de 43 ans, deux jours après son mariage avec une veuve qui gérait son commerce d'apothicaire.

Lumières et révolutions

De la chimie devenue « science chimique »
à la chimie industrielle



1778	<i>Lavoisier et la naissance de la chimie moderne</i>	64
1789	<i>Marie-Anne de Lavoisier, première femme chimiste</i>	66
1793	<i>De Fourcroy : l'analyse chimique et l'enseignement</i>	68
1801	<i>Berthollet publie des travaux sur les affinités chimiques</i>	70
1808	<i>John Dalton introduit la théorie et la notation atomique</i>	72
1811	<i>Avogadro relie volume de gaz et nombre de molécules</i>	74
1813	<i>Chevreul initie la chimie des matières grasses</i>	76
1813	<i>Berzelius propose le système actuel de notation des composés chimiques</i>	78
1819	<i>Henri Braconnot ouvre la voie à la chimie organique</i>	80
1824	<i>Carnot inaugure la thermodynamique</i>	82
1828	<i>Wöhler effectue la première synthèse d'un composé organique</i>	84
1834	<i>Faraday énonce les lois de l'électrolyse</i>	86
1839	<i>Charles Goodyear invente la vulcanisation du caoutchouc</i>	88
1840	<i>Liebig publie le premier traité de chimie organique</i>	90
1848	<i>Pasteur découvre la chiralité, propriété nécessaire à la vie</i>	92
1850	<i>Clausius complète le deuxième principe de la thermodynamique</i>	94
1862	<i>L'œuf de Berthelot : un tournant dans l'histoire de la chimie</i>	96
1865	<i>Kekulé établit la structure moléculaire du benzène</i>	98
1869	<i>Mendeleïev publie un tableau périodique des éléments</i>	100
1874	<i>Le Bel et Van't Hoff fondent la stéréochimie</i>	102
1884	<i>Hilaire de Chardonnet invente la soie artificielle</i>	104
1889	<i>Arrhenius relie la vitesse des réactions à la température</i>	106
1889	<i>Lehmann caractérise les cristaux liquides</i>	108

Lavoisier et la naissance de la chimie moderne



Lavoisier

Antoine Laurent de Lavoisier (1743-1794) peut être considéré comme le plus grand chimiste d'une époque où naît véritablement la chimie moderne. C'est un expérimentateur et un théoricien hors pair, mais aussi un pédagogue de grand talent.

La vie trop courte d'un homme des Lumières

Lavoisier, comme de nombreux grands esprits de son temps, a abordé de front de multiples activités. Il s'est illustré avant tout en chimie, mais aussi en agronomie, en politique et dans le domaine financier puisqu'il fut fermier général. C'est à ce titre qu'il fut condamné à mort en 1794 lors de la Terreur. Demandant un sursis pour terminer une expérience, il s'entend répondre par le président du tribunal révolutionnaire, Jean-Baptiste Coffinhal : « La république n'a pas besoin de savants ni de chimistes. » Lavoisier n'avait que cinquante ans et était en pleine activité.

Un expérimentateur doublé d'un théoricien de génie

Il est difficile de résumer l'œuvre scientifique de Lavoisier, et nous nous bornerons à évoquer quelques contributions majeures. Ses expériences, menées avec des instruments d'une très grande précision, lui permettent d'énoncer le concept de réaction chimique quantitative et de bilan en masse associé.

En 1778, il publie *Sur la combustion en général et Considérations générales sur la nature des acides*. Infirmant définitivement la théorie du phlogistique, il démontre le rôle fondamental d'un gaz qu'il nomme *oxygène* (nommé aujourd'hui dioxygène, O_2) dans les réactions de combustion, mais aussi dans la respiration des plantes et des animaux. Il nomme *azote* (sans vie) ce qui reste de l'air après que l'oxygène en ait été utilisé.

Il baptise *hydrogène* « l'air inflammable » découvert par Cavendish et montre que l'oxygène agit sur le fer pour donner de la rouille.

En utilisant sa balance de précision, il énonce pour la première fois la loi la plus fondamentale de toute la chimie, selon la forme devenue célèbre : « Rien ne se perd, rien ne se crée, tout se transforme. »

L'œuvre pédagogique

En 1787, en collaboration avec Claude Louis Berthollet, il décrit dans *Méthode de nomenclature chimique*, la première méthode de classement cohérent des substances et des noms utilisés en chimie. Cette méthode est toujours utilisée. En 1789, il en développe les conclusions dans son *Traité élémentaire de chimie*, qui va faire autorité. Il y énonce la loi de conservation de la masse, la notion de réaction chimique quantitative et développe pour la première fois la notion d'élément chimique : l'élément étant toute substance qui ne peut être décomposée par quelque procédé que ce soit. La chimie moderne est née.



Le laboratoire de Lavoisier, présenté au musée des Arts et Métiers à Paris

Pas de pitié pour les petits oiseaux !

Afin de montrer que l'oxygène est consommé lors de la respiration et que du gaz carbonique est rejeté par l'organisme, Lavoisier isola un oiseau sous une cloche posée sur un bain de mercure. Il observa que l'oiseau commença par « sembler s'assoupir », puis mourut. Le gaz contenu dans la cloche troublait l'eau de chaux, ce qui établissait qu'effectivement l'oxygène consommé par le malheureux volatile avait été transformé en gaz carbonique.

Cette expérience nous semble cruelle. C'est oublier que, jusqu'à une époque récente, les mineurs descendaient dans les boyaux profonds des canaris en cage, afin de détecter les émanations d'oxyde de carbone, CO, gaz mortel, inodore, très difficile à détecter. Les canaris chantent dans l'obscurité : si le chant s'arrêtait, c'était signe de grand danger !

Marie-Anne de Lavoisier, première femme chimiste



Marie-Anne de Lavoisier avec son mari,
par David (1788)

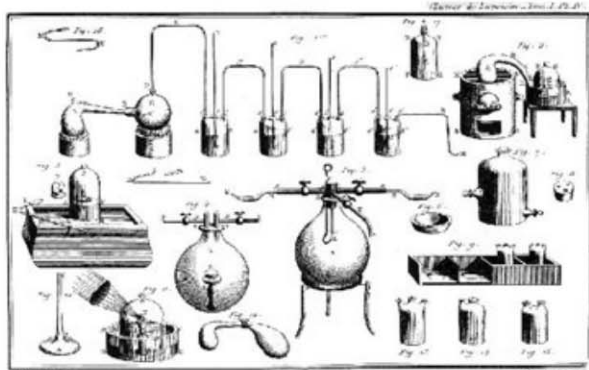
Marie-Anne Pierrette Paulze (1758-1836) épouse Antoine Laurent de Lavoisier devant le tout-Paris en 1771, à l'âge de treize ans. Admiratrice de son mari, elle devient rapidement sa collaboratrice et la plus fervente propagandiste de la chimie nouvelle.

Une vie partagée entre les mondanités et l'étude

Marie-Anne de Lavoisier s'inscrit dans la longue liste des femmes du XVIII^e siècle qui tinrent salon et participèrent activement à la vie intellectuelle et scientifique. Il est justifié d'établir un parallèle avec la marquise du Châtelet, compagne de Voltaire, qui traduisit Newton et fit largement connaître ses travaux.

Madame de Lavoisier adopte avec ardeur les idées de son mari et décide de participer à ses travaux. Elle apprend le latin, l'anglais et suit les cours de chimie de Jean-Baptiste Buquet, assistant de son mari. Pour servir les travaux de son époux, elle lui traduit, de l'anglais, des mémoires de Priestley et de Cavendish, elle fait même éditer une publication de Richard Kirwan intitulée *Sur la force des acides*.

Dans le même temps elle tient un salon réputé que fréquentent des hommes de science, de la finance et de la politique. Le voyageur anglais Arthur Young, qui visita la France en 1792, fut reçu par le couple et écrivit : « Mme Lavoisier, une personne pleine d'animation, de sens et de savoir, nous avait préparé un déjeuner anglais [...] ; mais la meilleure partie



Une illustration du *Traité*, réalisée par Madame Lavoisier

de son repas c'était, sans contredit, sa conversation, sur l'*Essai sur le Phlogistique* de Kirwan, qu'elle est en train de traduire, et sur d'autres sujets qu'une femme de sens travaillant dans le laboratoire de son mari sait si bien rendre intéressants ».

Elle ne se borne pas à seconder son mari dans ses expériences, elle illustre ses publications et particulièrement le fameux *Traité élémentaire de chimie*, publié en 1789. Après la mort de son mari, elle continuera à perpétuer sa mémoire en publiant les travaux qu'il avait entrepris et n'eut pas le temps d'achever.

Marie-Anne fut également une artiste reconnue. Elle suivit des cours de peinture et de dessin avec David. Elle fit un portrait de Benjamin Franklin qui la remercia chaleureusement.

Elle échappa de peu à la mort en 1794, vit tous ses biens saisis et ne put en retrouver qu'une partie en 1795, à la suite d'un décret de la Convention. Une fois le calme revenu, elle continua de recevoir dans son salon les plus grands esprits de son temps.

Marie-Anne Pierrette Paulze, la mise en abyme et les fractales

La reproduction du dessin de Marie-Anne de Lavoisier, qui fut l'élève du peintre David, révèle son talent de dessinatrice et sans aucun doute son humour très subtil. Apparemment, elle s'est mise en scène, modestement, au second plan, en train de travailler à des illustrations relatives aux expériences en cours, menées au premier plan par son époux et ses collègues. Mais supposons qu'elle soit en train de dessiner la scène où elle se trouve. Cela devient une allusion à un paradoxe classique : il n'est pas possible de dessiner la totalité d'une scène où nous nous trouvons ! En effet, pour décrire complètement la scène, elle devrait se dessiner en train de dessiner la scène où elle se trouve, ainsi de suite, sans fin.

Ce jeu à l'infini porte le nom de mise en abyme (ou mise en abîme). Nous en trouvons également un exemple dans les formes fractales qui possèdent la même structure à toute échelle.



Un dessin de Marie-Anne de Lavoisier où elle s'est représentée

De Fourcroy : l'analyse chimique et l'enseignement



Fourcroy par Lemonnier

Antoine François de Fourcroy (1755-1809), collaborateur de Lavoisier, a joué un rôle éminent dans l'organisation de l'enseignement en France et a contribué à la mise au point de l'analyse chimique des matériaux.

Pédagogue et organisateur

Sous la direction de Lavoisier, Fourcroy collabore avec Berthollet et Guyton de Morveau à la rédaction de la *Méthode de nomenclature chimique*, publiée en 1787, traité qui marque véritablement la naissance de la chimie moderne en France.

Élu à la Convention, il siège au Comité d'instruction publique à partir de 1793. Cette charge le conduit à participer très activement à l'organisation de l'enseignement. Il s'attache à l'organisation des écoles de médecine, de droit, et à la création de l'École polytechnique, comme à la réorganisation de l'École centrale, et de l'École des ponts et chaussées. Il collabore également au plan d'épuration de l'Académie de médecine et de l'Académie des sciences ce qui entraînera l'accusation durable de n'avoir rien fait, voire pire, pour sauver la vie de Lavoisier.

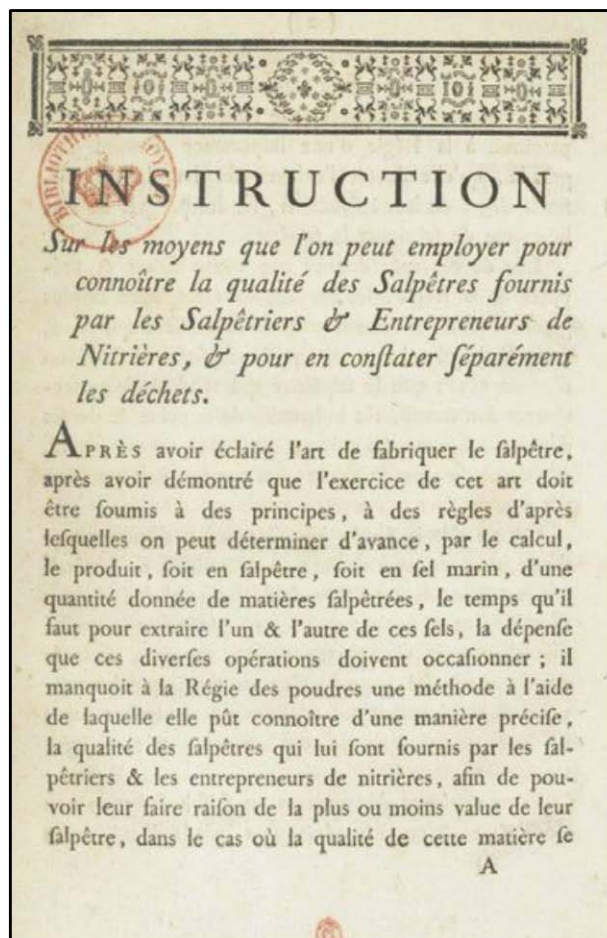
Peu après la mort de Lavoisier, il entre au Comité de salut public, où il est amené à s'occuper, de 1794 à 1795, des poudres et des

explosifs. Il gardera sous le Consulat et l'Empire ses importantes responsabilités pédagogiques. À côté de ses activités officielles et de ses recherches, il enseigne lui-même la chimie en diffusant les théories nouvelles, contribuant ainsi à créer une tradition d'enseignement qui a perduré.

Un des fondateurs de l'analyse chimique

Fourcroy poursuit ses travaux expérimentaux dans divers domaines de l'analyse des matériaux, minéraux ou organiques. Il étudie la composition des roches calcaires, mais travaille aussi sur des composés d'origine végétale (écorce de quinquina, composition des céréales) ou animale (composition de la bile, du dépôt de tartre dentaire). Il est l'un des premiers à s'intéresser aux propriétés et à la composition des eaux minérales. Il publie en 1792 un *Traité complet des eaux minérales de France*.

Toutes ces analyses, menées avec un très grand soin, compte tenu des moyens techniques alors disponibles, constituent une partie des bases de ce qui va devenir la chimie analytique. Son œuvre de chercheur et de pédagogue est en grande partie synthétisée dans son ouvrage paru en 1801, *Système des connaissances chimiques et de leurs applications aux phénomènes de la nature et de l'art*. C'est à la fois un accomplissement et un programme d'avenir.

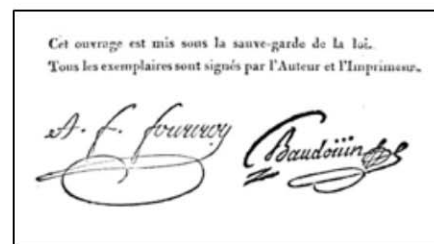


Extrait d'un rapport de Fourcroy sur les salpêtres

Un rôle trouble dans la condamnation à mort de Lavoisier

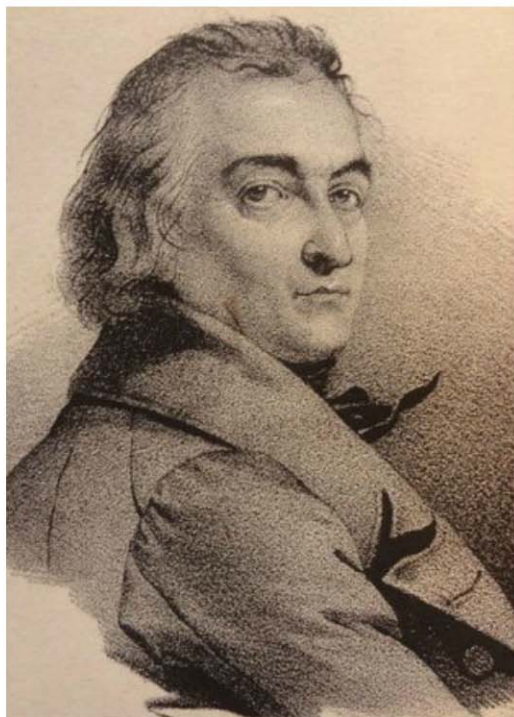
Pendant la Terreur, Fourcroy, en tant que membre de la Convention, a exercé son influence pour sauver de la prison, et sans doute de la mort, quelques-uns de ses collègues, en particulier Chaptal. Son rôle est moins clair en ce qui concerne Lavoisier. Comme son éminent collègue, il faisait partie de la Commission des poids et mesures. Il aurait tenté d'intervenir lors d'une séance du Comité de salut public qui décidait d'épurer cette commission, mais, à l'instigation de Prieur de la Côte d'Or, il préféra ne pas insister afin de ne pas devenir lui-même suspect. Notons qu'il devint membre du Comité de salut public le 1^{er} septembre 1794, chargé jusqu'en 1795 des poudres et salpêtres, après la mort de Lavoisier qui eut lieu le 8 mai de la même année.

L'épisode fut oublié et il fut nommé comte d'Empire en 1808.



Les signatures de Fourcroy et de son imprimeur sur *Système des connaissances chimiques*

Berthollet publie des travaux sur les affinités chimiques



Berthollet

Ci-dessous : bataille des pyramides

Claude Louis Berthollet (1784-1822) a joué un rôle important à la fois dans le domaine de la chimie et dans l'administration publique.

Du laboratoire à l'expédition d'Égypte

Berthollet naît en Savoie, qui fait alors partie du royaume de Piémont-Sardaigne. Il effectue des études de médecine à Turin, où il est nommé docteur en 1768. Il rejoint Paris en 1772 ; le duc d'Orléans le nomme médecin de sa maîtresse, Madame de Montesson. Il suit avec succès les cours de chimie de Pierre Joseph Macquer et cosigne avec Lavoisier, en 1787, la *Méthode de nomenclature chimique*. Il travaille également avec Monge et Gay-Lussac sur les propriétés physiques des gaz.

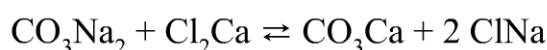
Élu à l'Académie des sciences en 1780, il occupe dès lors de nombreuses fonctions officielles d'administrateur (manufacture des Gobelins) et



de professeur (à l'École normale et à l'École polytechnique). Il publie en 1791 un important ouvrage technique, *Éléments de l'art de la teinture*, où il décrit le procédé original de blanchiment par le chlore (en fait il invente l'eau de Javel).

L'expédition d'Égypte et la chimie

Choisi par Bonaparte pour l'accompagner lors de l'expédition d'Égypte, en 1798, il est chargé officiellement de rechercher « des objets de science et d'art dans les pays conquis par les armées de la République ». C'est dans la région du Caire qu'il étudie les eaux chargées de sels du lac Natron et fait une découverte importante : il observe que l'équilibre entre le natron (carbonate de sodium, CO_3Na_2) et le chlorure de calcium (Cl_2Ca) dépend des concentrations relatives et de la température. L'équilibre entre composants dilués s'écrit aujourd'hui :



Cette dernière formulation ne sera possible que beaucoup plus tard mais Berthollet a déduit empiriquement des règles sur la position et le déplacement des équilibres ; règles nommées depuis *règles de Berthollet*. Revenu en France avec Bonaparte en 1799, il continue ses travaux et publie deux ouvrages importants : *Recherche sur les lois des affinités chimiques* (1801) et *Essai de statique chimique* (1803).

Nommé sous le Consulat et l'Empire à des postes officiels très prestigieux, il sera fait comte puis comte-pair de France. Il continue de jouer un rôle important dans le développement de la chimie mais, opposé à l'hypothèse moléculaire, il réfutera avec acharnement la loi des proportions définies de Proust et l'hypothèse moléculaire de Dalton, ce qui finira par le marginaliser dans l'évolution de la chimie moléculaire qui se développera alors avec des succès grandissants.

Le natron et les règles de Berthollet

Berthollet fit partie de la fameuse expédition d'Égypte pour laquelle furent enrôlés des savants et artistes de premier plan. C'est, dit-on, en examinant les eaux du lac Natron, situé en Basse-Égypte, au nord-ouest du Caire (à Ouadi el-natroum)*, qu'il aurait eu l'idée des équilibres entre espèces en solution, qui allait mener à l'énoncé de ses fameuses règles. Le lac Natron contenait de très fortes quantités de carbonate de sodium Na_2CO_3 et de bicarbonate de sodium NaHCO_3 , concentrés par l'évaporation très intense. Le natron était utilisé par les Égyptiens lors de la momification des cadavres. Ils desséchaient les corps en les plongeant dans une solution de natron concentrée, puis après une durée assez longue, les séchaient en les couvrant de carbonates solides. Le natron servait également à la conservation de la viande, au traitement des cuirs et au blanchiment du linge. En le mélangeant à la silice, ils obtenaient par fusion des verres colorés.

* Il existe un autre lac Natron, en Tanzanie, contenant les mêmes types de carbonates.

John Dalton introduit la théorie et la notation atomique



John Dalton

John Dalton (1766-1844) est le premier à introduire la théorie et la notation atomiques dans les formules chimiques. Ses hypothèses vont être rapidement corroborées par l'expérience.

L'ascension d'un étudiant pauvre et handicapé

Né dans une famille pauvre de quakers anglais, il développe très jeune des dispositions pour l'enseignement. Dès l'âge de quinze ans, il enseigne dans une école de quakers tout en travaillant à la ferme de ses parents. Il est atteint d'une anomalie de la vision qui perturbe la perception des couleurs, le daltonisme, auquel il attache son nom, mais ce handicap ne l'empêche pas de poursuivre ses travaux.

Ses rapides progrès lui permettent d'être nommé professeur de mathématiques et de sciences à Manchester en 1793. En 1799, il est nommé professeur de mathématiques et de chimie à York. Il y crée un laboratoire où il étudie les propriétés des gaz. Ses travaux acquièrent rapidement une grande notoriété. Il effectue d'intéressants travaux en météorologie qui seront par la suite occultés par sa réputation en chimie.

À partir de ses réflexions sur la composition des composés formés par des réactions en phase gazeuse, il propose une hypothèse atomique permettant d'en rendre compte de manière élégante et efficace.

Une conférence puis un ouvrage fondamental

C'est le 21 octobre 1803, devant un auditoire très limité, que Dalton expose pour la première fois ses hypothèses sur la notation atomique des éléments et leurs combinaisons. Il énonce une série d'hypothèses :

ELEMENTS			
	Hydrogen		Strontian
	Azote		Barytes
	Carbon		Iron
	Oxygen		Zinc
	Phosphorus		Copper
	Sulphur		Lead
	Magnesia		Silver
	Lime		Gold
	Soda		Platina
	Potash		Mercury

Notation des éléments

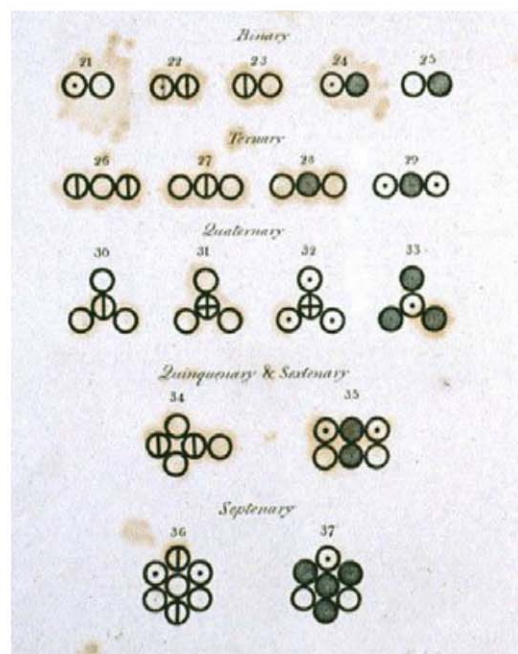
– Les atomes qui composent les corps simples ou composés sont distincts et de nature constante ;

– Une réaction chimique est un réarrangement des atomes présents, ayant lieu entre les réactifs et les produits formés (en accord avec les travaux de Lavoisier) ;

Il symbolise les atomes à l'aide de schémas circulaires et leur attribue des masses relatives croissantes : un pour l'hydrogène, sept pour l'azote, huit pour l'oxygène, etc.

Cette nomenclature constitue la première approche de la classification périodique.

En 1808, Dalton publie un ouvrage qui compte parmi les plus importants de l'histoire de la chimie, *A New System of Chemical Philosophy*. Malgré la simplicité de l'hypothèse atomique et son efficacité pour l'écriture des réactions, ses propositions ne seront pas adoptées par tous et vont entraîner controverses et rupture dans la communauté des chimistes : il y aura pour près d'un siècle opposition entre les atomistes et leurs adversaires. Les tenants de la théorie atomique finiront par l'emporter mais il faudra que la nature moléculaire des corps soit fermement établie et que la mise en évidence des



Notation des composés

Une intuition de la stéréochimie

Les atomes et les combinaisons d'atomes décrits par Dalton contiennent en germe trois concepts fondamentaux de la chimie. Le premier est celui de *valence* d'un élément, que l'on peut caractériser par le nombre optimal de liaisons qu'il peut former avec un atome modèle, par exemple l'hydrogène. L'oxygène est divalent dans H_2O , l'azote trivalent dans NH_3 , etc. Tout se passe comme si nous retrouvions une ancienne intuition de Lucrèce avec ses atomes crochus : l'oxygène aurait ainsi deux crochets, l'azote trois, le carbone quatre. La deuxième notion est liée à la précédente : les accrochages d'atomes se font selon une géométrie précise, ce que viendront confirmer beaucoup plus tard les découvertes en stéréochimie. Enfin, en rangeant les atomes par ordre de masse croissante, nous obtenons une première ébauche de la classification périodique.

Dalton est sans aucun doute le père de la chimie moderne, paternité que Lavoisier viendra partager.

Avogadro relie volume de gaz et nombre de molécules



Avogadro

Lorenzo Romano Amedeo Carlo Avogadro, comte de Quaregna et de Cerreto (1776-1856), Amedeo Avogadro pour la science, est l'un des piliers de la théorie atomique et moléculaire. La fameuse « loi d'Avogadro », loi fondamentale de la chimie, est essentiellement hypothétique au moment où il la publie.

Une hypothèse fondamentale

Né à Turin, Avogadro étudie le droit avant d'aborder, en 1806, une carrière scientifique tournée vers la physique. Il étudie avec beaucoup de soin la théorie atomique de Dalton et surtout la loi de proportionnalité de Gay-Lussac, qui relie la pression, le volume et la température d'un gaz. Avogadro est un partisan convaincu de la théorie atomique. Il admet que les molécules sont constituées par des atomes, sans clairement distinguer les deux termes.

En étudiant l'hydrogène, l'oxygène et l'azote, il constate qu'à la pression ambiante des volumes égaux sont dans un rapport de masse constant. En s'appuyant sur la loi de Boyle-Mariotte et les travaux de Gay-Lussac, il aboutit à l'équation fondamentale $PV = kRT$ où R est une constante et k est proportionnel au nombre de molécules présentes dans le volume considéré (P désigne la pression, V le volume et T la température). Il énonce son hypothèse sous la forme : à température et pression constantes, des volumes égaux de gaz différents contiennent le même nombre de molécules. La forme contemporaine de cette relation est $PV = nRT$ où n est le nombre de moles présentes.

En 1811, Avogadro publie dans le *Journal de physique, de chimie et d'histoire naturelle* : « Essai d'une manière de déterminer les masses relatives des molécules élémentaires des corps et les proportions selon lesquelles elles entrent dans ces combinaisons ».

Ces travaux conduiront après de très nombreuses mesures à la notion de mole et de volume molaire : une mole de gaz parfait occupe un volume de 22,4 litres à pression et température ambiantes. Le *nombre d'Avogadro*, défini par la suite, est le nombre d'entités qui se trouvent dans une mole. Il est aujourd'hui noté : $N_A = 6,022141 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$. Pour se représenter les choses, on peut penser qu'il y a 600 000 000 000 000 000 000 000 molécules de gaz dans 22,4 litres à pression et température ambiantes !

Un accueil contrasté

Les résultats d'Avogadro reposent sur l'hypothèse implicite que les molécules sont constituées d'atomes et aussi sur le concept de gaz parfait. Or, à son époque, la théorie atomique n'était pas admise par tous les chimistes, loin s'en faut. Bien que des travaux quantitatifs d'Ampère vinrent confirmer dès 1814 les résultats d'Avogadro, sa théorie fut combattue par l'école des « équivalentistes ».

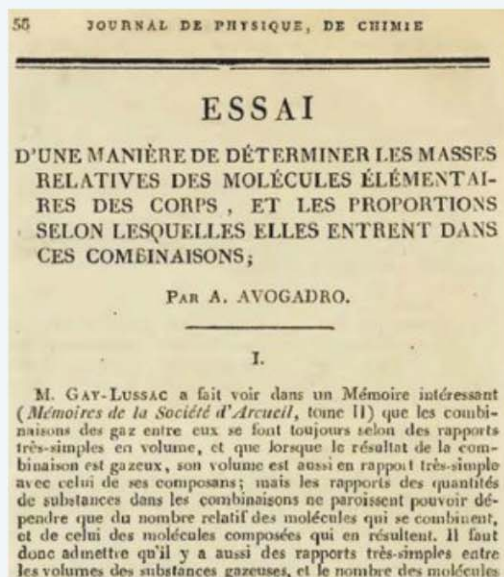
Ces derniers considéraient que des quantités proportionnelles fixes (des « équivalents ») intervenaient dans les bilans réactionnels, sans pour autant passer par l'existence des atomes. De plus, de nombreuses exceptions étaient trouvées à la loi, pour les substances n'obéissant pas à la définition de gaz parfaits. Il faut reconnaître que cette définition paraît largement tautologique : les gaz parfaits sont ceux qui obéissent à la notion de gaz parfait !

De plus, les philosophes positivistes condamnaient l'hypothèse atomique comme ne reposant sur aucune réalité tangible. Il fallut près de cinquante ans pour que les travaux de Cannizzaro donnent définitivement raison à Avogadro au congrès de Karlsruhe, en 1860, soit quatre ans après sa mort.

Une théorie géniale mais en apparence paradoxale

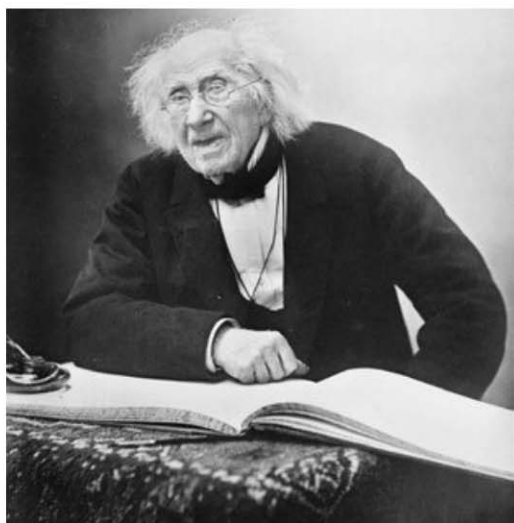
L'hypothèse d'Avogadro, à savoir que des volumes égaux contiennent des nombres égaux de molécules ne reçut pas un accueil unanime de la part des chimistes. En effet, la philosophie scientifique de l'époque s'opposait à l'utilisation d'hypothèses qui n'étaient pas démontrables par l'expérience. Or, Avogadro ne disposait pas d'une définition claire de la molécule comme H_2 ou N_2 , mais il ignorait également l'existence des gaz rares monoatomiques, tels l'hélium, He ou le néon, Ne. De plus, la loi de Boyle-Mariotte, $PV = nRT$ où n est le nombre de moles contenues dans le volume V à la température T et la pression P , ne précise pas de quel type de molécules il s'agit. Il faut donc se référer à un concept intermédiaire, celui de *gaz parfait* qui est indépendant de la nature de ses constituants ! Ceci peut être pris comme une tautologie : un gaz parfait est un gaz qui répond à l'équation qui le définit.

En réalité, Avogadro avait raison et fut plus tard suivi par l'ensemble des chimistes. Mais il a fallu définir précisément le concept de *mole*, qui, lui, tient compte de la nature du composé examiné. Le nombre d'Avogadro, $6,022 \times 10^{23}$, est le nombre de particules ou de molécules contenues dans *une mole*. C'est devenu une constante universelle.



Extrait de la publication de 1811

Chevreul initie la chimie des matières grasses



Chevreul photographié par Nadar (1886)
En haut : le cercle chromatique de Chevreul

Michel-Eugène Chevreul (1786-1889) a mené une longue vie de savant, très féconde dans de nombreux domaines appliqués. Ses découvertes lui valurent une renommée universelle.

Près d'un siècle au Muséum d'histoire naturelle

Chevreul entreprend ses premières études de chimie au Muséum d'histoire naturelle sous la direction de Nicolas Louis Vauquelin. En 1813, il est nommé professeur, puis directeur de la manufacture des Gobelins. Il étudie les propriétés des teintures, en particulier de l'indigo. Ces travaux l'amènent à expérimenter sur la perception des couleurs. À partir

de 1830, il est nommé professeur de chimie au Muséum, qu'il ne quittera plus.

Il dirigera cette institution jusqu'en 1879, avec seulement quelques interruptions. En 1886, son centenaire est fêté comme un événement international. Une médaille d'or est frappée à son effigie. La publication de ses propos dans le *Journal illustré*, accompagnés de photos de Nadar, est considérée comme le premier reportage photographique. Il eut droit à des funérailles nationales.

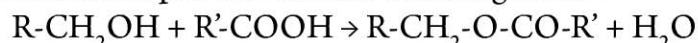
La chimie des matières grasses

Dès 1813, Chevreul isole une matière grasse naturelle, d'origine animale, qu'il nomme *acide margarique*. Cet acide apparaît généralement avec deux autres acides gras : l'acide oléique et l'acide stéarique. Il en tire une façon nouvelle de fabriquer des chandelles qui ne produisent pratiquement pas de déchets.

En 1853, Heintz montre que l'acide margarique est en fait un mélange d'acide stéarique et d'acide palmitique. Tous les noms des acides gras, de formule générale $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$ où n varie de dix à vingt, proviennent des sources naturelles, végétales ou animales, dont ils sont issus.

En 1823, Chevreul publie un ouvrage d'une très grande importance quant aux applications industrielles : *Recherches chimiques sur les corps gras d'origine animale*. Il y démontre que les corps gras sont des *esters* de glycérol $\text{OH}-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}$, un composé naturel comportant trois fonctions alcool. Lorsque ces trois fonctions ont réagi avec trois molécules d'acide gras, nous obtenons un triester appelé communément *glycéride*.

La réaction d'estérification procède selon le schéma général :



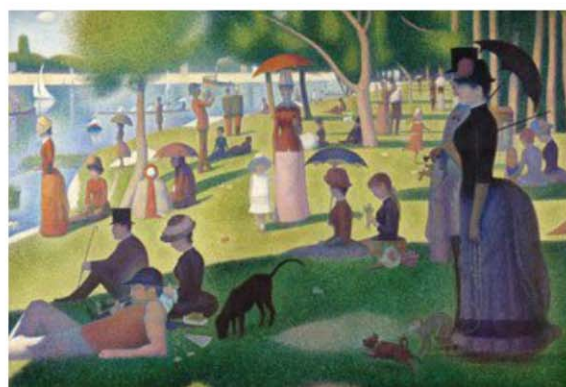
Les glycérides jouent un rôle très important dans les organismes vivants car c'est sous cette forme chimique que sont stockées les graisses. La réaction de saponification est l'inverse de la réaction précédente. Elle consiste à *hydrolyser* un ester en présence d'une base forte pour conduire à un sel d'acide et un alcool selon la réaction suivante :



Les sels d'acide gras sont des solides faiblement solubles en milieu aqueux et constituent la matière principale des savons. Les travaux de Chevreul ont ouvert la voie à l'exploitation industrielle des huiles et des savons à grande échelle.

Chevreul et la peinture

Il convient aussi de citer les travaux de Chevreul sur la perception des couleurs. En 1839, il publie *De la loi du contraste simultané des couleurs*, où il explique comment l'œil perçoit les couleurs juxtaposées. Ces travaux seront en partie mis en application par Delacroix, mais plus encore par les impressionnistes et dans le pointillisme de Seurat et son école qui les mettront directement en pratique par la juxtaposition de taches colorées.



Un dimanche après-midi à l'Île de la Grande Jatte par Seurat (1884-1886)

Le pointillisme :

compétition entre synthèses additive et soustractive de la lumière

Les études de Chevreul sur la perception des couleurs et l'influence de Charles Blanc (1813-1892), directeur de la *Gazette des beaux arts*, eurent une grande influence sur le milieu artistique. Cette influence se manifesta, entre autres, dans l'emploi de couleurs vives complémentaires. Seurat apporte une illustration à ces idées nouvelles. Il utilise, pour rendre un effet donné, la juxtaposition de couleurs primaires *en surface*, perçues par l'œil selon une *synthèse additive*. À ces couleurs, le rouge, le bleu et le vert, sont accolées des couleurs complémentaires, magenta, cyan et jaune. De manière complémentaire, la *synthèse soustractive* part de la lumière blanche à laquelle on soustrait certaines composantes à l'aide de filtres. La lumière réfléchie par les couches profondes de la peinture répond plutôt à ce type de synthèse. Pour éviter cet inconvénient, les peintures pointillistes sont essentiellement composées de touches peu épaisses, afin de rester dans les limites de la synthèse additive.

Berzelius propose le système actuel de notation des composés chimiques



Berzelius

Jöns Jacob Berzelius (1779-1848) a consacré l'essentiel d'une œuvre d'une rare fécondité à l'analyse et à la définition précise des masses des éléments.

Un découvreur de génie

Au cours d'une carrière menée en Suède mais ouverte à de multiples collaborations internationales, Berzelius est l'un des fondateurs de l'analyse chimique. À partir de 1803, il mène un véritable travail d'équipe avec ses collègues et ses élèves en étudiant des matériaux d'origine minérale très divers.

Il en détermine la composition avec une très grande précision. Ce travail de longue haleine est marqué par la découverte du césium, du sélénium, du thorium, et la caractérisation du silicium, du zirconium et du titane. En chimie organique, il introduit les notions nouvelles de protéine, d'allotropie (propriété que possèdent certains corps de se présenter sous des formes différentes), d'isomérisie (composés de même composition globale, mais avec des agencements différents des atomes) et de catalyse.

L'écriture des formules et les masses atomiques

Pour définir la composition d'un composé, Berzelius propose en 1813 une écriture d'un emploi universel aujourd'hui. Il note les éléments en fonction de la première lettre de leur nom latin, par exemple H pour *hydrogenium*, Na pour *natrium*, N pour *nitrogenium*. Le nom latin dérive des propriétés connues de ces éléments, par exemple *nitrogenium* dérive du fait qu'on trouve l'azote dans les composés dérivant du nitre (nom ancien du salpêtre).

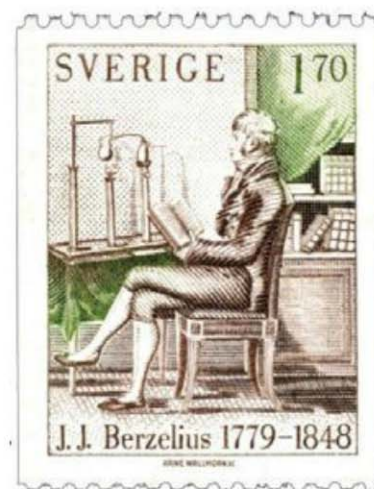
Les proportions relatives des éléments, obtenues par l'analyse au sein d'une formule donnée, sont alors caractérisées par l'emploi d'une combinaison de *nombre entiers*, les plus petits possibles. Par exemple, dans l'eau, l'analyse montre que nous avons deux équivalents d'*hydrogenium* pour un équivalent d'*oxygenium* : toute formule du type $H_{(2n)}O_{(n)}$ (avec $n = 1, 2, \dots$) serait *a priori* correcte. La règle consiste à choisir la combinaison ayant les plus faibles indices, soit H_2O . De plus, la grande

précision de ses analyses pondérales lui permet également de proposer, en 1818, la première table des masses atomiques, de laquelle découle les masses moléculaires de quelques composés précédemment analysés.

La théorie dualiste en électrochimie

Sur la base de la polarisation des électrodes, anode positive et cathode négative, il déduit que les corps qui conduisent l'électricité se composent de fragments de charges opposées. Par exemple, le chlorure de sodium, NaCl se compose d'ions Na^+ , attirés par le pôle négatif, la *cathode*, et d'ions Cl^- attirés par le pôle positif, l'*anode*. Cette théorie sera précisée par la suite et conduira aux lois de l'électrolyse.

La postérité des travaux de Berzelius est considérable. C'est lui qui, le premier, propose une écriture des composés chimiques très aisément reproductible. Désormais la chimie va décliner ses composés comme une véritable partition dont les notes sont les éléments. Il faudra tout de même encore du temps pour que ces « éléments » clairement définis, finissent par être désignés sous le nom d'atomes.



Timbre suédois
en hommage à Berzelius

Le dualisme en chimie et la notation ionique

Pour décrire la nature des forces qui lient entre eux les différents fragments séparables d'une molécule, Berzelius s'est appuyé sur les propriétés des ions qui sont observés en électrolyse. L'exemple le plus simple est NaCl qui se scinde en deux ions Na^+ et Cl^- . En généralisant ce type de résultat, il parvient à une forme de *dualisme chimique*, selon lequel toute molécule repose sur l'équilibre de forces électrostatiques entre fragments positifs et négatifs. Cette façon de voir a connu de grands succès tant que l'étude portait sur des composés fortement polaires hydrolysables, en particulier ceux qui contiennent des atomes métalliques. Par contre, elle

échoue pour la description de la majorité des composés organiques, généralement apolaires, qui ne se dissocient pas en milieu aqueux et ne conduisent pas le courant (isolants). Cet échec rend caduc toute généralisation du dualisme de Berzelius. Il a conduit le philosophe Hegel à utiliser le terme de « réductionnisme* » à ce sujet. Ce n'est pas, notons-le, le premier ni le dernier cas de généralisation excessive.



Lampe de mineur, dite de Berzelius, du XIX^e

*Voir l'article de Mai Le Quan, extrait du colloque *Chimie et société*, http://www.maisondelachimie.asso.fr/chimiesociete/documents/chimie_societe_ancien_site/colloquedu18octobre2006/.

Henri Braconnot ouvre la voie à la chimie organique



Henri Braconnot

Henri Braconnot (1780-1855) utilise des procédés de dégradation des substances naturelles qui vont le conduire à isoler les principaux constituants de la matière végétale.

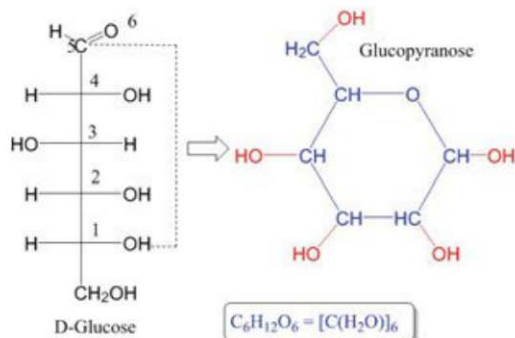
Pharmacien, botaniste et chimiste

Après avoir servi sous l'Empire dans l'armée en tant que pharmacien militaire, Braconnot est nommé, en 1807, directeur du Jardin botanique de Nancy. Il y effectuera l'essentiel de ses travaux. Il conjugue alors ses fonctions de botaniste avec celle de chimiste en analysant les matières premières constituées par les plantes et les légumes dont il dispose à volonté.

Il commence par caractériser la *chitine*, constituant des champignons. Il ne possède toutefois pas le concept de polymère (composé constitué par la répétition d'un très grand nombre de motifs identiques) et ne peut donc pas remonter au motif de base de ce polysaccharide (polymère de glucose).

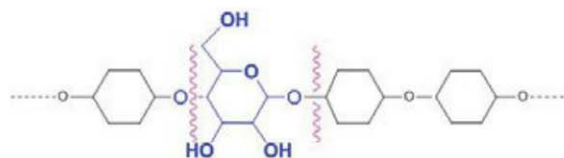
En étudiant la composition des corps gras, il entre en compétition avec Chevreul ce qui le conduit à une vive controverse. Il se dirige alors vers une voie plus originale qui consiste à traiter les matières végétales par des acides forts (acide sulfurique SO_4H_2 et nitrique NO_3H). Il obtient ainsi des produits de dégradation, acides et alcools, dont il caractérise un très grand nombre avec précision.

En 1819, en traitant différents échantillons de bois, il isole une matière qu'il appelle « sucre de bois ». Il ouvre la voie à la découverte du glucose et à la chimie des sucres qui sera développée par Dumas vingt ans plus tard. En traitant ses extraits avec de l'acide nitrique, il obtient les premiers échantillons de *nitrocellulose* qui conduiront par la suite à la fabrication du coton-poudre, du collodion et de divers explosifs.



Un peu de chimie d'aujourd'hui... pour bien comprendre

La cellulose et l'amidon sont des polymères formés à partir des formes cyclisées de la molécule de glucose (glucopyranose). Ces polymères résultent de l'élimination de molécules d'eau entre les fonctions alcool du motif de base.



Forme polymérique de base
de la cellulose et de l'amidon

En traitant ces polymères par de l'acide sulfurique concentré, la structure polymérique est rompue, libérant des fragments de taille beaucoup plus petite. Ces fragments sont à leur tour dégradés dans le milieu réactionnel et conduisent finalement à de petites molécules résiduelles, alors difficiles à identifier. Cette méthode de dégradation trop radicale sera par la suite modifiée de façon à conduire à des fragments intermédiaires identifiables : la chimie des composés naturels, branche très importante de la chimie organique, n'en est alors qu'à ses débuts.

Réaction de nitration de la cellulose : la cellulose comporte de très nombreuses fonctions alcool (C-OH) qui sont susceptibles de réagir avec l'acide nitrique ; selon la nature du traitement, on peut accéder à différents degrés de nitration, suivant la réaction élémentaire :



La liste des molécules isolées par Braconnot, généralement sous forme d'acides, est impressionnante. À partir d'un beau jardin botanique, il montre des possibilités insoupçonnées de découvertes : les développements considérables de la chimie des substances naturelles ne l'auraient sûrement pas surpris.

Braconnot pionnier de l'étude de la biomasse végétale

Les travaux qu'il entreprend sur l'étude quantitative des propriétés des végétaux, et les innombrables substances qu'il isole, constituent les premiers pas sur l'une des plus importantes applications de la chimie et de la biologie dans notre vie. Le concept de biomasse est récent, il souligne l'importance de l'œuvre de pionnier de Braconnot.

La biomasse végétale, qui regroupe l'ensemble des végétaux, constitue la principale source d'énergie renouvelable. À titre d'exemple, la France a produit, en 2009, environ 12 000 ktep (milliers de tonnes d'équivalent pétrole) à partir du bois, des biocarburants et biogaz, contre seulement 667 ktep pour l'éolien et 66 ktep pour la filière solaire.

Notons que la biomasse animale est largement dominée par les vers de terre qui constituent 80 % du total existant !

Carnot inaugure la thermodynamique



Carnot en uniforme de polytechnicien

Nicolas Léonard Sadi Carnot (1796-1832) publie en 1824, dans une quasi-indifférence, *Réflexions sur la puissance motrice du feu*. Il crée une science nouvelle : la thermodynamique.

Un héros romantique

Fils aîné de Lazare Carnot, mathématicien et homme politique surnommé « l'Organisateur de la victoire » pendant la Révolution, puis ministre de l'Intérieur de Napoléon, pendant les Cent jours, Nicolas entre à seize ans à l'École polytechnique. Il reçoit son titre d'ingénieur en 1814, mais ne participe pas vraiment à la vie militaire, préférant se livrer à la réflexion scientifique.

En considérant avec une très grande attention les machines à vapeur, déjà nombreuses, il publie un ouvrage génial qui instaure une science nouvelle mais ne reçoit cependant qu'une attention limitée. Il faudra attendre les travaux de Clapeyron en 1834, puis ceux de Clausius et Kelvin, pour que l'on reconnaisse la valeur exceptionnelle de ce travail théorique.

Le brillant jeune homme ne connut pas une vie heureuse. Il quitta l'armée en 1828 puis fut interné dans un asile. Ignoré et isolé, il mourut du choléra en 1832.

Un travail théorique novateur

L'immense mérite de Carnot est d'avoir su créer un modèle de machine thermique abstrait, très simple, ignorant la complexité des rouages et de tous les aspects techniques des machines qu'il pouvait observer. Ce modèle, légèrement modifié, est devenu le paradigme de l'enseignement de la thermodynamique. Il implique l'existence de deux pôles de température : une source chaude et une source froide, ainsi qu'un dispositif permettant de recevoir ou créer du travail de manière réversible, symbolisé par un piston.

Carnot déduit de ce modèle théorique qu'une machine thermique ne peut fonctionner que si les deux sources ont des températures différentes. Le rendement

idéal d'une telle machine, sans pertes ni frottements, ne dépend que de ces températures. C'est Kelvin qui donnera la formulation de ce postulat en montrant que ce rendement est défini par l'équation :

$$\text{rendement} = 1 - T_2/T_1$$

(T_1 température initiale, T_2 température finale)

Ce résultat et ses conséquences constituent ce qu'il est convenu d'appeler le second principe de la thermodynamique. Le premier principe, qui sous-tend cet ensemble de résultats, n'a pas été directement énoncé par Carnot : l'énergie d'un système isolé est constante. C'est Clausius qui donnera une forme définitive du second principe de la thermodynamique en introduisant la notion d'*entropie*.

Ainsi Carnot a jeté les bases d'une science nouvelle, sans avoir eu le temps de participer à la formulation mathématique de ses grandes lois, ce qui allait mobiliser les scientifiques pour le reste du siècle.

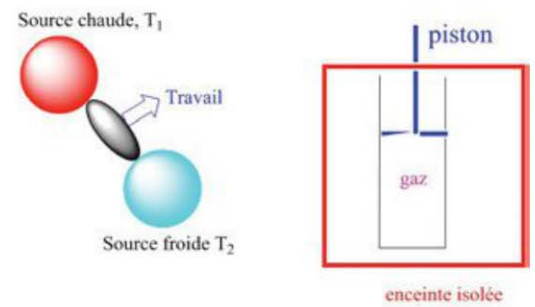


Schéma du paradigme de Carnot

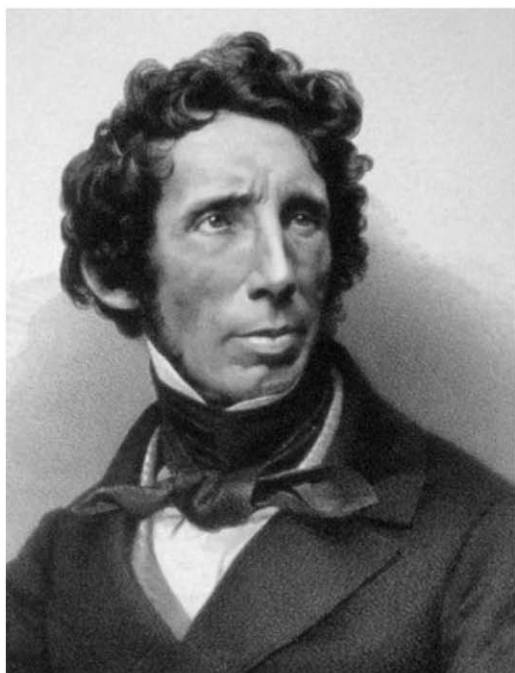


Le fardier de Cugnot,
construit en 1769 (reconstitution)

Carnot : un destin romantique ?

Carnot meurt en 1832 à 36 ans. Ses travaux sur les transferts de « calorique » passent presque inaperçus dans la communauté des physiciens, à l'exception notable de Clapeyron. C'est seulement vingt ans plus tard que William Thomson et Rudolf Clausius poseront comme principe de base de la thermodynamique la conservation de l'énergie, appelée depuis « principe de Carnot » ou encore de « Carnot-Clausius ». La courte vie de Carnot correspond parfaitement au modèle romantique de génie, mort jeune, méconnu, mais que la postérité finira par porter aux nues. Le mathématicien Évariste Galois, mort en duel à 21 ans, et son collègue Niels Henryk Abel, mort de tuberculose à 27 ans dans la misère, en sont d'autres exemples illustres.

Wöhler effectue la première synthèse d'un composé organique



Wöhler, lithographie de 1856

Friedrich Wöhler (1800-1882) travaillant sur des composés minéraux obtient, presque par hasard, de l'urée, un composé relevant de la chimie du vivant : c'est un événement !

Wöhler, spécialiste de chimie minérale

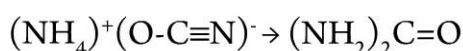
Après avoir, comme la plupart des chimistes de son époque, achevé des études de médecine à Heidelberg, Wöhler travaille dans le laboratoire de Berzelius. Il travaille ensuite à Berlin jusqu'en 1839 et finit sa carrière en tant que professeur de chimie à l'université de Göttingen.

À l'origine, ses travaux portent sur l'étude des transformations de composés issus de la chimie minérale. Il participe à la découverte du béryllium, du titane, du bore et de certaines terres rares comme l'ytterbium. Une découverte importante de Wöhler

concerne la nature des météorites, dont il possédait une très importante collection ; elle mit en évidence des traces de matière organique (rappelons que la chimie du carbone ou chimie organique est une part essentielle de la chimie du vivant).

Un pas décisif pour la chimie

C'est en étudiant, en 1828, les sels des acides cyanique et isocyanique que Wöhler fait une découverte qui va jouer un rôle historique très important. Cette importance n'est pas due au résultat chimique observé, en l'occurrence un déplacement d'équilibre, mais au fait qu'à partir d'un composé appartenant à la chimie minérale, l'isocyanate d'ammonium, il obtient de l'urée, un composé que l'on trouve dans l'urine des êtres vivants. Cette transformation s'écrit :



Les deux composés mis en jeu dans cette transformation sont isomères : ils ont la même composition mais les arrangements des atomes sont différents. Le monde minéral peut donc se transformer en substance organique : cette découverte contredit la théorie vitaliste qui prévaut depuis des siècles et qui soutient que ce qui relève de la vie possède un statut différent des autres composés de la chimie.

À ce titre, certains historiens considèrent Wöhler comme le « père » de la chimie organique, ce qui est un peu excessif.

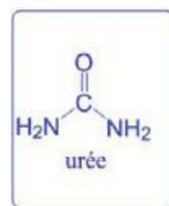
Le vitalisme

Jusqu'aux travaux de Wöhler, la plupart des chimistes, et plus généralement des scientifiques, considéraient qu'il existait une différence de nature entre les composés de la chimie organique formés et utilisés par le vivant et ceux de la chimie inorganique. Une « force » dite vitale régissait la chimie du vivant, par opposition à « l'inertie » des composés minéraux. Cette dichotomie avait des racines profondes dans la philosophie et la religion : le vivant, et en particulier l'homme, possédait un statut très supérieur à celui de la nature inanimée.

Il nous est aujourd'hui difficile d'imaginer l'importance de la découverte de Wöhler pour le monde scientifique d'alors. Le résultat qu'il obtint dépassait de loin le simple cadre de l'étude chimique entreprise. Il fallut mettre en doute, puis très rapidement abandonner, une séparation des domaines de la science qui semblait enracinée dans le temps.

Les très rapides progrès de la chimie organique qui ont suivi ont très largement confirmé la découverte originale de Wöhler.

Notons pour terminer un paradoxe apprécié des seuls chimistes : les différents composés dérivés des composés cyanés décrits plus haut sont aujourd'hui considérés comme relevant de la matière organique.



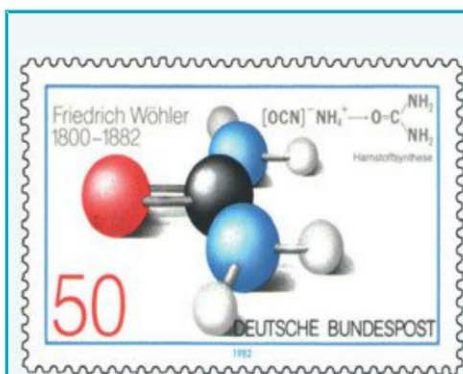
$\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}$ acide cyanhydrique

$\text{H}-\text{O}-\text{C}\equiv\text{N}$ acide cyanique

$\text{H}-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ acide isocyanique



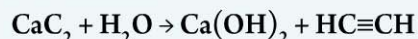
Synthèse de l'urée par Wöhler



Timbre allemand en hommage à Wöhler

L'utilisation inédite d'une découverte de Wöhler

Wöhler a mis au point la synthèse du carbure de calcium, CaC_2 , en faisant réagir à très haute température du charbon sur de la chaux vive (oxyde de calcium). Une propriété intéressante du carbure de calcium, rapidement popularisé sous le nom de *carbure*, provient de ce qu'il réagit avec l'eau pour donner de l'acétylène selon la réaction :



Cette possibilité ouvrait la voie à la synthèse en grande quantité de l'*acétylène* et à une application inattendue : la lampe à acétylène. Un dispositif simple, de faible poids, équivalent à

un gros briquet pour initier la combustion de l'acétylène, offre la possibilité d'engendrer une flamme très éclairante, pendant tout le temps que dure la réaction. Cette dernière est aisément maîtrisée par réglage de l'addition d'eau. Certaines villes tentèrent de l'utiliser pour l'éclairage public, mais le gaz de houille prit vite le dessus. Par contre, la lampe à acétylène devint très rapidement la compagne indispensable des mineurs de fond. La spéléologie naissait à cette époque : la lampe à acétylène lui apporta une aide aussi modeste qu'indispensable.

Faraday énonce les lois de l'électrolyse



Faraday par Thomas Phillips (1842)

Michael Faraday (1791-1867) effectue ses premiers travaux sur l'électrolyse dans le laboratoire de Humphry Davy (1778-1829), dont il est l'assistant à partir de 1812. Dès les débuts de sa carrière, il fait preuve d'une très grande créativité, tant dans le domaine de l'électricité qu'en chimie.

Lois de l'électrolyse

Faraday est initié par Davy aux possibilités d'utiliser une pile électrique afin de séparer des composés par électrolyse. À partir de 1833, il définit les termes de cathode (pôle négatif) et d'anode (pôle positif) d'une pile constituée par une solution aqueuse d'un électrolyte. La conduction du courant est assurée par le transport des ions présents. Il précise la notion de valence des ions, associée à leur charge, qui joue un rôle déterminant pour l'établissement de lois quantitatives.

De cette façon, il faut distinguer des ions monovalents, porteurs d'une seule charge, par exemple l'ion sodium Na^+ , l'ion chlore Cl^- ou des ions divalents tels l'ion magnésium Mg^{2+} , l'ion sulfate SO_4^{2-} , ce qui se généralise aisément.

Il montre que la masse de substance libérée à une électrode dépend du temps de passage du courant et de la charge de l'ion considéré.

Il énonce également que les quantités de matière déposées aux électrodes lors d'une même expérience sont entre elles comme leur équivalent chimique.

Par exemple, si nous prenons le sel usuel NaCl , les masses de Na et Cl libérées sont entre elles comme les masses molaires de Na et Cl, appelées alors « équivalents ». Il faut noter que cette méthode a été d'une très grande utilité pour déterminer les masses molaires des éléments pour autant que ces derniers puissent se présenter comme constituants de composés électrolysables.

Les lois de l'électrolyse s'écrivent aujourd'hui sous la forme : $m = (Q/F) (M/z)$ où m est la



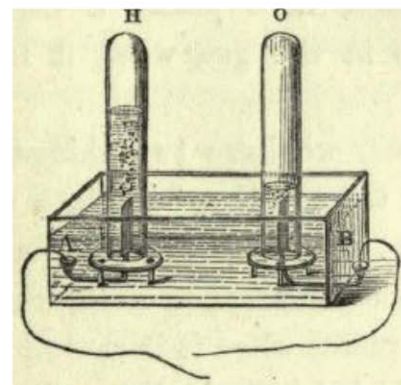
Davy par Thomas Phillips (1821)

masse de substance libérée en grammes, Q la charge électrique qui est passée dans le milieu d'électrolyse, M la masse molaire de la substance et z le nombre de charges. F est une constante, appelée constante de Faraday : $F = 96845 \text{ C mol}^{-1}$ (exprimée en Coulomb par mole).

Encore de la chimie !

Nous n'examinerons pas ici les autres découvertes de Faraday dans le domaine de l'électricité, pour nous limiter à ses travaux en chimie. Nous lui devons une définition claire du nombre d'oxydation¹, initialement liée aux charges observées en électrolyse, mais généralisée à tous les composés ayant une formule définie. Par exemple, dans l'eau, H_2O , l'hydrogène est monovalent et l'oxygène divalent. L'utilisation de cette propriété constitue pour les apprentis chimistes une source inépuisable de problèmes ! Faraday caractérise le benzène et différents composés chlorés dont il réalise la synthèse à partir du chlore liquéfié. Il définit la composition du *clathrate* de chlore, précédemment obtenu par Davy : il s'agit d'une molécule de dichlore, Cl_2 , entourée de molécules d'eau formant une cage régulière. Ce type de clathrate, où la molécule centrale est le méthane, joue aujourd'hui un rôle considérable dans la prospection de ressources énergétiques.

Faraday a également observé que les propriétés d'un colloïde² d'or diffèrent de celles de l'or métallique. Certains historiens des nanosciences lui attribuent de ce fait le premier pas sur le chemin de leur discipline. Nous sommes cependant réservés sur cet « accaparement » effectué par des spécialistes soucieux de s'offrir une prestigieuse filiation.



Cuve à électrolyse

L'or colloïdal : serait-ce l'or potable des alchimistes ?

La dispersion de l'or dans l'eau ou un autre liquide était connue longtemps avant les travaux de Faraday. La « pourpre de Cassius » était obtenue au XVII^e siècle en plongeant une lame d'étain contenant de l'or dans une solution contenant des sels d'étain, selon une méthode due à Rudolph Glaber (1604-1670). En faisant sécher le précipité obtenu on obtient une poudre dorée qui, une fois dissoute dans le verre ou le cristal fondu, leur donne une couleur rouge foncé de rubis. Cette méthode, décrite par Pline l'Ancien, aurait été employée par les chinois de la dynastie Qing pour obtenir des porcelaines roses. Les solutions d'or colloïdal sont utilisées depuis très longtemps en médecine empirique, et il n'est pas rare de les voir comparées à la fameuse panacée, ce qui est évidemment très contestable. Les nanoparticules d'or, de 5 à 20 nm de diamètre, faciles à détecter, sont très utilisées pour le marquage spécifique des antigènes. Leur utilisation dans diverses thérapies est en plein développement. Le vieux rêve des alchimistes n'était donc pas une pure fiction. Un tel succès mérite bien que le verso du billet anglais de vingt livres porte l'effigie de Faraday.

1. Le nombre d'oxydation est le nombre de liaisons que l'atome peut former avec des atomes d'hydrogène ; par exemple O est au deuxième degré d'oxydation dans H_2O .

2. C'est la dispersion d'un solide en solution, sans dissolution. Par exemple, l'or colloïdal.

Charles Goodyear invente la vulcanisation du caoutchouc



Goodyear

Charles Goodyear (1800-1860) met au point en 1839 le procédé de vulcanisation du caoutchouc. C'est l'une des premières inventions mises au point par un bricoleur de génie et non un scientifique reconnu.

Goodyear ne compte pas parmi les grands chimistes. C'est l'un de ces bricoleurs de génie qui vont utiliser toutes les ressources mises à leur disposition par les découvertes scientifiques – matières, procédés et appareillages –, pour réussir des prouesses techniques. Souvent, ces dernières ne seront expliquées sur des bases théoriques que beaucoup plus tard.

Au XVIII^e siècle, Charles-Marie de La Condamine (1701-1774) rapporta de ses expéditions en Amazonie, de 1735 à 1745, la quinine, le curare et le caoutchouc, qui attire bien vite l'attention par ses propriétés élastiques. Cependant, son usage s'avère limité car, à la suite de faibles variations de température, il perd ses propriétés, devenant dur à froid et mou à chaud. L'Allemand Ludersdorf et l'Américain Hayward montrent en 1834 que l'addition de soufre améliore les performances du caoutchouc.



La Condamine

La découverte de la vulcanisation

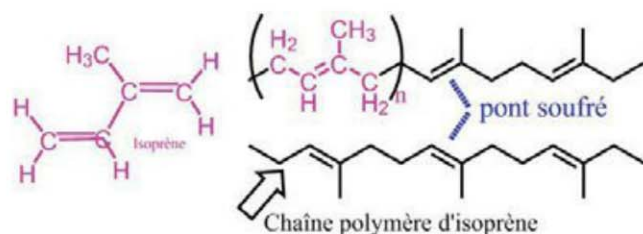
Goodyear, qui cherche alors à vendre diverses trouvailles techniques, se débat au milieu de grandes difficultés. Il effectue plusieurs séjours en prison pour dettes.

Il cherche en particulier à empêcher que les sacs postaux enduits de caoutchouc ne fondent au soleil. En 1839, il achète à Hayward son procédé. Il travaille à l'amélioration de l'élasticité, faisant cuire du caoutchouc avec des quantités variables de soufre tout en variant la température. L'imagerie ajoute que cette découverte aurait eu lieu par hasard, le mélange étant tombé sur le poêle. La technique de la *vulcanisation* est découverte. Mais à ce stade, elle n'est pas encore maîtrisée et, croulant sous les dettes, Goodyear connaît encore la prison.

En 1842, il découvre l'amélioration décisive : en faisant passer de la vapeur d'eau sous pression dans son mélange soufré, il obtient enfin un matériau homogène. En faisant varier le pourcentage de soufre, il lui est possible d'obtenir des caoutchoucs ayant des performances bien définies et reproductibles. Il multiplie alors les applications des fils qu'il obtient en grandes quantités, allant des vêtements aux objets usuels.

C'est le temps d'un bref succès. Mais ce n'est pas un homme d'affaires avisé, il revend les parts de son usine et signe de multiples contrats très défavorables.

De plus, il vit dans un univers digne d'un feuilleton : Thomas Hancock, qui lui vole littéralement son procédé, dépose le premier brevet de la vulcanisation en 1843. Goodyear passera le reste de sa vie en procès multiples qui achèveront de le ruiner. Il mourra très endetté. La firme Goodyear, qui produit des pneus, sera créée en 1898, mais elle n'a aucun rapport avec la famille de l'inventeur



Vulcanisation du caoutchouc

Un peu de chimie pour expliquer cette aventure

Le caoutchouc est un polymère¹ naturel de l'isoprène (voir schéma). Les fibres formées sont constituées par des fils enchevêtrés qui comportent à intervalles réguliers des doubles liaisons entre atomes de carbone. Les fibres forment des pelotes compactes. Quand on les étire, elles tendent à revenir à cette forme de façon réversible : c'est le mécanisme de l'élasticité. L'addition de soufre, en venant relier les doubles liaisons de chaînes différentes permet de créer des ponts entre elles, ce qui stabilise la structure d'ensemble. Cette stabilisation dépend de la quantité de soufre utilisée en mélange. Ce procédé porte le nom général de *réticulation*. Si une grande quantité de soufre est ajoutée à haute température, nous obtenons un matériau noir, très solide, l'ébonite.

C'est un procédé de réticulation analogue, obtenu en formant des ponts entre les chaînes insaturées² de l'huile de lin à l'aide de la molécule de dioxygène O₂, qui assure la cohésion des vernis et peintures à l'huile lors du séchage.

Latex : de l'hévéa au pissenlit

Dès le XIX^e siècle, le caoutchouc est devenu une matière première de première nécessité. Au départ, les sources se trouvaient en Amazonie. La « fièvre du caoutchouc » s'empare de l'Amérique du Sud et mène vers 1850 à la création d'une ligne de chemin de fer permettant d'exporter le caoutchouc vers l'Atlantique à partir des plantations boliviennes, l'accès au Pacifique étant gêné par la cordillère des Andes. La production américaine s'est affaiblie quand, en 1876, l'Anglais H. A. Wickham s'empare de 70 000 graines d'hévéa qu'il rapporte en Angleterre. Il réussit à en faire germer une très faible quantité dans les serres tropicales londoniennes, puis il envoie les plants à Ceylan et en Malaisie. Seulement onze plants parviennent à Singapour en 1877. Ils sont à l'origine de la plupart des plantations asiatiques (plus de 90 % de la production actuelle).

Des succédanés synthétiques du caoutchouc naturel sont mis au point en Allemagne à partir de 1907 par l'équipe de Fritz Hofmann. Au cours de la Seconde Guerre mondiale, les sources lointaines de caoutchouc étant inaccessibles, les industriels allemands utilisent du caoutchouc synthétique et même du pissenlit comme sources de latex, de très mauvaise qualité il est vrai. Aujourd'hui, des plants de pissenlit transgéniques palliant ces difficultés pourraient devenir intéressants, d'autant plus que l'hévéa, exploité à outrance, est menacé par un champignon. D'importantes études sont menées à cet effet à l'Institut de biologie moléculaire et d'écologie appliquée d'Aix-la-Chapelle, en Allemagne.

1. Un polymère est formé par la répétition d'un motif de base. 2. Une chaîne insaturée est un enchaînement de carbones, séparés de place en place par des doubles liaisons.

Liebig publie le premier traité de chimie organique



Justus Liebig

Justus Liebig (1803-1873) peut être considéré comme le véritable fondateur de la chimie organique industrielle. Il développe l'emploi des engrais azotés industriels pour l'agriculture. C'est le premier professeur de chimie universitaire.

Une activité d'enseignant d'une fécondité exceptionnelle

Les débuts de Liebig en chimie sont marqués par son intérêt pour les fulminates (le fulminate de mercure a pour formule $\text{Hg}(\text{CNO})_2$), composés aux propriétés détonantes qu'il utilise pour mouvoir des fusées. Ceci entraîne de nombreuses explosions (dont il réchappe, heureusement) et son exclusion du lycée où il exerçait ses talents.

En 1820, il obtient une bourse pour poursuivre ses études à Bonn puis à Erlangen. Ses activités politiques l'amènent trois jours en prison et, fort opportunément, il effectue en 1822 un séjour à Paris où il travaille avec Gay-Lussac, Chevreul et Vauquelin.

Sur la recommandation de Thénard, il présente un mémoire sur les fulminates à l'Académie des sciences en 1824. Il est alors nommé professeur à l'université de Giessen, il n'a que vingt et un ans ! Il y crée un laboratoire destiné à l'enseignement de la chimie et entreprend la mise au point d'un cours systématique, accompagné de travaux pratiques. Ce laboratoire est un succès, les étudiants affluent du monde entier.

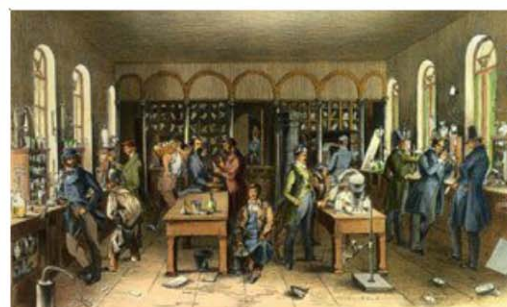
Liebig est à l'origine de la formation d'un grand nombre de prix Nobel de chimie et surtout à l'origine du développement considérable de la chimie allemande. En 1835, il sera nommé professeur à Munich où il enseignera jusqu'à sa mort.

L'étude de la croissance des végétaux

Liebig établit que la croissance des végétaux repose sur quatre sources différentes : 1^{re} le gaz carbonique CO_2 comme source de carbone, 2^e- l'azote atmosphérique transformé par des microorganismes comme source de produits aminés, 3^e- les sels minéraux contenus dans le sol et drainés vers la plante, 4^e- l'eau qui est nécessaire dans tous ces processus. Le premier, il préconise l'emploi d'engrais de synthèse,

sources de phosphates et de nitrates pour remplacer les apports naturels issus pour l'essentiel des déchets animaux. Ces travaux sont à la base de la chimie industrielle des engrais, indispensable soutien à l'agriculture de masse.

L'essor de la chimie industrielle allemande va être induit en grande partie par la forte demande en engrais de synthèse.



Le laboratoire de Liebig

Deux ouvrages fondamentaux

Liebig et ses collaborateurs lancent de vastes programmes d'études en chimie organique, dont les résultats sont publiés dans deux ouvrages qui vont irriguer la pratique de la chimie pendant des décennies : *La Chimie organique et ses applications à l'agriculture et la physiologie*, en 1840, et *La Chimie organique et ses applications à la physiologie et la pathologie*, en 1842. L'influence de ces deux ouvrages tout au long du XIX^e siècle dépasse le cadre de la chimie, car elle s'accompagne d'une véritable foi dans le progrès : la science chimique va pouvoir nourrir une humanité dont la population croît rapidement. De plus, l'étude des processus animaux et végétaux va permettre d'améliorer l'efficacité de méthodes classiques. L'agriculture moderne repose toujours sur ces bases, même si aujourd'hui nous prenons conscience qu'il importe d'en corriger de nombreux effets pervers.

En collaboration avec Wöhler, Liebig fonde, en 1832, les *Liebigs Annalen*, revue scientifique qui va jouer un rôle déterminant dans l'essor de la chimie organique mondiale et assurer pour de longues années la domination de la chimie allemande. Cette suprématie durera plus d'un siècle. Aujourd'hui les *Liebigs Annalen* ont été remplacées par l'*European Journal of Organic Chemistry*. Le changement de langue suffit à montrer l'évolution historique.



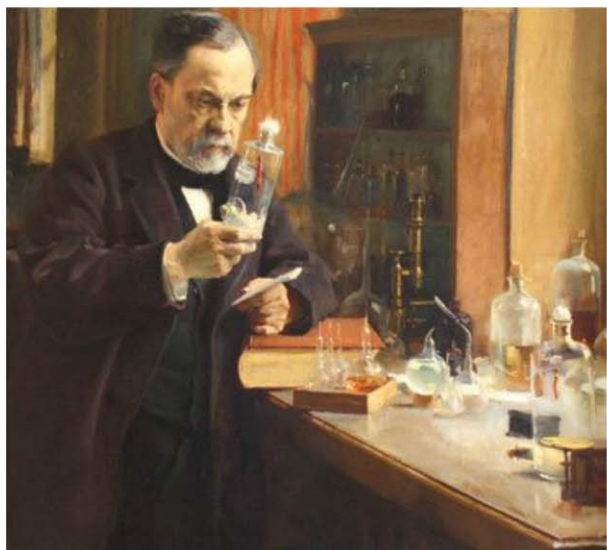
À la soupe ! La saga du Viandox

En 1865, Liebig crée une préparation qui va devenir l'archétype des produits alimentaires industriels. Il s'agit d'un jus complexe, contenant une faible partie d'extrait de viande, fortement salé, et des ingrédients très variés destinés à donner du goût. Cette préparation, commercialisée sous le nom de Viandox est toujours disponible. Certains cuisiniers l'utilisent pour renforcer leurs sauces.

Jusque vers les années 1960, le Viandox était souvent consommé en hiver au comptoir des cafés. Ses adeptes le consommaient chaud, assaisonné de sel de céleri. Gageons que le « sel » en question est lui-même un pur produit industriel. L'usage semble se perdre, mais il reste sûrement des nostalgiques...



Pasteur découvre la chiralité, propriété nécessaire à la vie



Pasteur par Albert Edelfelt (1885)

Louis Pasteur (1822-1895) laisse une œuvre capitale pour l'histoire de la science et chacun connaît son apport à la vaccination. Nous nous concentrerons ici sur la découverte de la chiralité qui ouvre en chimie et en biologie une voie aussi fondamentale qu'originale.

La découverte de la chiralité

Au cours de ses travaux de thèse, Pasteur observe que, selon la façon dont ils sont préparés, certains cristaux des sels d'acide tartrique font dévier la lumière polarisée plane, tandis que d'autres sont inactifs. Cette propriété avait déjà été observée par Mitscherlich. Pasteur découvre que les cristaux qui font dévier la lumière polarisée possèdent une *dissymétrie intrinsèque* (appelée hémiedrie) tandis que ceux qui sont inactifs possèdent *deux formes hémiedriques, mais non superposables*. Il parvient à les séparer en les triant à la main et obtient un résultat d'une importance capitale : ces deux formes hémiedriques, images l'une de l'autre, font tourner le plan de la lumière polarisée, l'un vers la gauche, l'autre vers la droite, avec des déviations égales. Il publie cette découverte en 1848.

Par la suite, Pasteur étudiera longuement le phénomène qu'il a mis en évidence et qui porte le nom de *chiralité*. Ce nom dérive du mot grec *keir* qui signifie main. Il montre que la chiralité est très générale, également à notre échelle : une vis, un tire-bouchon, nos mains, une montre, ne sont pas superposables à leur image dans un miroir. Il en va de même pour les molécules carbonées dont les atomes de carbone, portant quatre substituants, ont une structure tétraédrique, ce qui sera établi par Le Bel et Van t'Hoff peu de temps après la découverte de Pasteur.

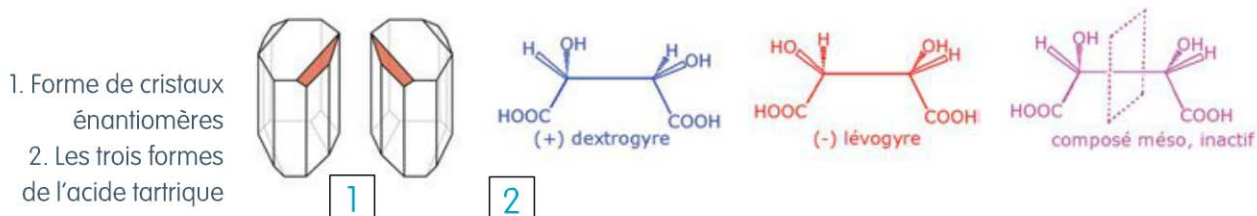
Asymétrie, énantiomères et mélange racémique

Précisons la nature de la découverte de Pasteur en termes utilisés aujourd'hui par l'ensemble de la communauté des chimistes :

- Un composé non superposable à son image dans un miroir est *chiral* ;
- Deux composés images l'un de l'autre et non superposables, comme nos deux mains, sont appelés *énantiomères* (figure 1) ;

- Le mélange en quantités égales de deux énantiomères est dit *racémique* ;
- L'ensemble de ces propriétés relève de la *chiralité*. Le terme *asymétrie moléculaire* est souvent employé et non plus « dissymétrie » comme à l'époque de Pasteur.

La chiralité : condition nécessaire à la vie, mais non suffisante



Dans la figure 2, il est possible de déceler la clef de la chiralité de certains composés organiques. Un atome de carbone, comportant quatre substituants différents est chiral. L'acide tartrique comporte deux tels centres, dont les combinaisons peuvent conduire à trois composés agissant différemment sur la lumière polarisée :

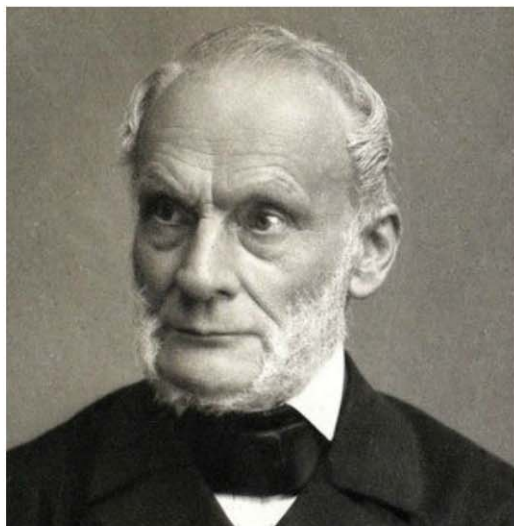
- L'acide tartrique dextrogyre, noté (+), dévie le plan de polarisation vers la droite ;
- Son énantiomère, l'acide tartrique lévogyre, noté (-), dévie le plan de polarisation vers la gauche ;
- L'acide mésotartrique résulte d'un autre arrangement des deux centres chiraux, il comporte un plan de symétrie et est donc superposable à son image, il est inactif vis-à-vis de la lumière polarisée.

D'une manière générale, un composé carboné comportant n centres chiraux peut conduire à 2^n composés différents. Ce nombre devient rapidement géant. Il en résulte que dans les composés naturels, l'unique façon d'obtenir des composés identiques, reproductibles, consiste à n'utiliser que des éléments constitutifs ayant toujours la même chiralité. Cette loi est observée dans toute la nature : tous ses éléments constitutifs possèdent la même chiralité. Pour s'en convaincre, il suffit de considérer la double hélice de l'ADN qui possède la chiralité d'une vis : cette forme spatiale est immuable !

La chiralité constante des molécules naturelles : quelle est son origine ?

Depuis les travaux de pionnier de Pasteur, des milliers de substances chirales naturelles, animales ou végétales, ont été caractérisées. La vie ne peut se propager que pour autant que la chiralité de l'ensemble des molécules et macromolécules qui la conditionnent soit constante. Par exemple, tous les acides aminés qui constituent les protéines ont la même configuration absolue. Le monde vivant synthétise toujours des molécules ayant la même chiralité. De leur côté, les chimistes ont consacré de grands efforts pour parvenir à propager la chiralité au cours de leurs synthèses. Un immense problème est ainsi mis en évidence : en imitant la nature, nous savons *propager* la chiralité, mais nous ne savons pas la créer sans l'intermédiaire d'auxiliaires chiraux. Alors par quels mécanismes la chiralité que nous observons est-elle née ? Quelle est son origine ? Est-ce le hasard qui a « choisi » une forme plutôt que son image ? Peut-elle avoir été « importée » de l'espace (hypothèse de la panspermie), ce qui, notons-le, ne fait que déplacer le problème sans le résoudre ? À l'heure actuelle, nous n'avons pas de réponse à cette question.

Clausius complète le deuxième principe de la thermodynamique



Clausius

Rudolf Clausius (1822-1888), reprenant et diffusant les travaux de Carnot sur la thermodynamique, énonce sous forme mathématique le deuxième principe, en 1850. En 1865, il complète ce travail en introduisant la fonction entropie. Cette loi régit la marche de nos systèmes et de l'univers entier.

Une œuvre de physicien d'une importance exceptionnelle pour les chimistes

Clausius occupa de nombreux postes dans l'enseignement supérieur, dans les plus prestigieuses institutions de son époque. Il effectua de solides études en mathématiques et en physique à Berlin où il soutint sa thèse de doctorat en 1848. Ce travail, qui porte sur l'étude de la couleur du ciel, est caractérisé par un emploi intensif des mathématiques. Clausius redécouvre les écrits de Carnot, qui le passionnent mais ne le satisfont pas. Il les trouve incomplets.

En 1850, il propose une théorie mécanique de la chaleur où il donne un énoncé du deuxième principe de la thermodynamique différent de celui de Carnot. Rappelons que Carnot pose l'équivalence du travail et de la chaleur en postulant que l'énergie totale d'un système isolé est constante. Dans son mémoire, Clausius introduit une idée nouvelle : non seulement pour qu'une machine fonctionne il faut qu'il existe une source chaude et une source froide (Carnot), mais de plus, la chaleur ne peut s'échanger que de la source chaude vers la source froide. Cette restriction est fondamentale. En 1865, il complète sa théorie en introduisant la fonction entropie S .

Les propriétés de la fonction entropie

Clausius établit que lors d'une transformation réelle, l'entropie S est définie par l'expression différentielle $dS = dQ_{\text{rev}}/T$, où dQ_{rev} est la variation de chaleur pour une transformation idéale réversible et T la température. Si nous considérons maintenant une transformation spontanée réelle, irréversible, où la chaleur passe d'une source chaude à une source froide, nous obtenons un résultat d'une très grande importance pour la variation d'entropie :

$$\Delta S = S_{\text{finale}} - S_{\text{départ}} \text{ et } \Delta S > 0$$

Cela veut dire que l'entropie du système d'arrivée est supérieure à celle du système de départ : *l'entropie est toujours croissante*.

À ce résultat fondamental, ajoutons deux postulats énoncés par Clausius en 1865 :

- L'univers est un système isolé dont l'énergie est constante ;

- L'entropie de l'univers ne peut que croître et tend donc vers un maximum.

Aujourd'hui, il est plus facile de discuter de l'entropie en considérant qu'elle est liée à l'état de l'ordre dans un système. Un cristal, très ordonné, possède une entropie nulle, un liquide, beaucoup plus désordonné, possède une entropie plus grande : passer du solide au liquide entraîne donc une augmentation d'entropie.



En haut : l'univers,
ci-contre : eau glacée



Des exemples évidents de variation de l'entropie

Considérons une transformation spontanée : si nous mettons des glaçons dans un verre d'eau, la glace fond, l'entropie du mélange croît, les molécules d'eau liquide ont une plus grande entropie que celles qui sont figées dans la glace. La formation spontanée de glaçons dans un verre d'eau à 20°C ne sera jamais observée. De même, une goutte d'encre versée dans un verre d'eau tend à se répandre de façon homogène, l'inverse n'a jamais lieu : le désordre, lié à l'entropie, croît spontanément. À l'échelle de l'univers, selon la théorie du Big Bang, nous observons une dispersion croissante à partir d'un état très condensé.

La vie crée dans un organisme un état ordonné de la matière (faible entropie) à partir du milieu extérieur (moins ordonné, grande entropie) : la vie crée de la néguentropie (variation d'entropie négative). Ce n'est pas un phénomène spontané, il faut lui fournir de l'énergie et de la matière pour qu'il ait lieu. Si nous cessons tout apport du milieu extérieur, l'entropie reprend ses droits : l'organisme meurt et se disperse.

L'entropie et l'environnement

L'entropie d'un système livré à lui-même ne peut qu'augmenter. Il est possible de relier l'entropie à l'ordre régnant dans le système examiné. Il en résulte que, plus un système est ordonné, plus son entropie est faible. Considérons maintenant le cas suivant : nous disposons de pierres, de ciment, de tiges de fer disposés au hasard, et nous construisons un bâtiment. Celui-ci est plus ordonné que le système de départ. L'entropie semble avoir diminué ! En fait, il n'en est rien. Il est possible de montrer que si nous créons de l'ordre local, c'est au détriment de l'ordre général. Pour bâtir un building de cent étages, il faut détruire ailleurs une quantité considérable de matériaux afin de les rendre utilisables. La destruction de notre environnement augmente l'entropie globale de manière irréversible.

L'œuf de Berthelot : un tournant dans l'histoire de la chimie



Marcellin Berthelot photographié par Paul Marsan

Marcellin Berthelot (1827-1907) a effectué un travail de pionnier dans la synthèse des composés carbonés. C'est une figure dominante de son siècle. Son œuvre scientifique, menée en parallèle à une intense activité de pédagogue et de diplomate, lui valut d'être enterré au Panthéon aux côtés de son épouse dont il ne voulait pas être séparé.

La chimie avant Berthelot

Jusqu'au milieu du XIX^e siècle, les chimistes dans leur ensemble considéraient que les composés élaborés dans le milieu vivant, en particulier chez l'homme, étaient d'une nature particulière, nettement distincte de la chimie des substances minérales.

La première synthèse de l'urée par Wöhler en 1828 avait certes ouvert une brèche dans la différence de nature entre la chimie minérale et organique mais, vers 1850, l'opinion générale restait imprégnée de *vitalisme*¹, exprimé clairement par Charles F. Gerhardt (1810-1856) qui réalisa la première synthèse de la molécule de base de l'aspirine en 1853 : « Le chimiste fait tout l'opposé de la nature vivante, il brûle, détruit, opère par analyse. La force vitale seule opère par synthèse ; elle reconstruit l'édifice que les forces chimiques ont abattu. »

Berthelot, fervent partisan du positivisme, refusait par principe de faire appel à une « force vitale » mal définie qui lui paraissait être un argument inutile, voire faux. Afin de contredire ce que disaient Gerhardt et les vitalistes, il s'attacha à réaliser la démarche inverse qui consistait à faire la synthèse des composés organiques, plutôt que leur analyse par coupures en leurs constituants primaires.

L'œuf de Berthelot

Berthelot imagina une expérience destinée à montrer que la chimie minérale et la chimie organique relèvent d'un même domaine. Pour la réaliser, il enferma du dihydrogène, H₂, dans une enceinte de verre contenant deux électrodes de charbon

1. C'est l'hypothèse posant par principe que l'ensemble du monde vivant se développe et se propage, porté par un *élan vital*, comme une vague à la surface de l'eau.

pur, mettant ainsi en présence deux composés « minéraux ». En faisant passer des effluves électriques dans l'enceinte, le gaz réagit avec les atomes excités de la surface des électrodes, selon la réaction très simple : $2 \text{C} + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2$. L'hydrocarbure gazeux formé est l'acétylène que nous écrivons aujourd'hui : $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$. Par des réactions successives, il est aisé de passer de l'acétylène à l'éthylène C_2H_4 puis à l'éthane C_2H_6 , par additions de H_2 . Par addition d'eau, l'acétylène conduit à l'acétaldéhyde, qui peut ensuite donner naissance à d'autres composés organiques.



L'œuf de Berthelot

La jonction entre les deux domaines était ainsi démontrée. Une longue suite de synthèse de composés organiques simples suivit cette percée, et Berthelot devint le maître incontesté de la chimie en France.

Un anti-atomiste convaincu, à défaut d'être convaincant

La suprématie officielle de Berthelot créa une situation délicate dans l'enseignement et la recherche. En effet, pour les raisons qui lui avaient fait combattre le vitalisme, il combattit la thèse atomiste, prétextant que la notion d'atome était superflue pour rendre compte des réactions chimiques. Il imposa sa notation jusque vers 1900, bien qu'elle fut dépassée et que la notation basée sur la notion d'atome était déjà adoptée par le reste du monde.

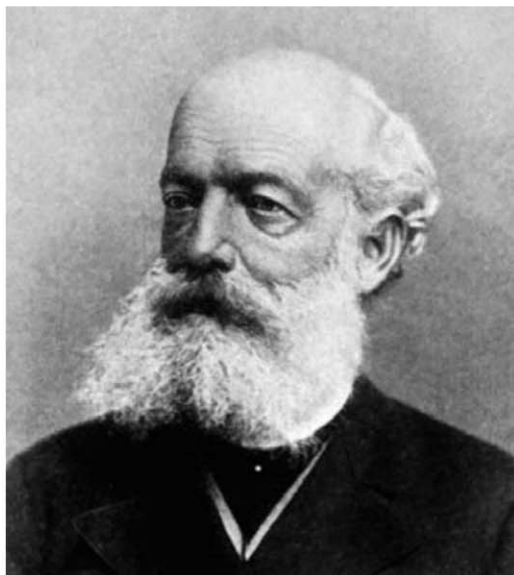
Le mandarin merveilleux

Berthelot fut un scientifique de tout premier plan. Toutefois, sa position radicale envers les tenants de la théorie atomiste pesa lourdement sur l'évolution de la chimie en France, à une époque où, justement, les idées opposées aux siennes s'imposaient partout ailleurs. Les arguments de Berthelot étaient avant tout d'ordre philosophique. Il refusait d'adopter un mode de pensée qui reposait sur des entités abstraites dont l'existence n'était pas démontrée expérimentalement. En effet, faute d'avoir observé les atomes, ce qui ne sera fait que nettement plus tard, la théorie atomiste pouvait paraître élégante et pratique, mais n'avait pas aux yeux des philosophes positivistes stricts le statut d'évidence requis pour les « sciences exactes ». Par contre, la théorie des équivalents, basée sur des mesures pondérales et des réactions reproductibles, présentait des preuves irréfutables.

Il n'est pas exagéré de dire que l'attitude dogmatique de Berthelot a contribué à freiner la chimie française au moment où l'Allemagne développait la sienne, en prenant une avance qui sera par la suite très difficile à rattraper. En fait, la réalité est presque amusante : la théorie des équivalents et la théorie basée sur l'existence des atomes sont parfaitement compatibles. L'atomisme est cependant beaucoup plus efficace et finalement l'emporta. De plus il correspond sans conteste à la réalité.

Berthelot finit toutefois par adopter l'atomisme dans son *Traité de chimie organique*, publié avec Jungfleisch en 1898.

Kekulé établit la structure moléculaire du benzène



Kekulé

Friedrich Kekulé von Stradonitz (1829-1896) démontre la structure tétravalente du carbone. Sur cette base, il résout en 1865 une énigme fameuse : la structure du benzène C_6H_6 .

Une carrière de chimiste

Kekulé s'engage dans des études d'architecture qu'il abandonne rapidement pour se consacrer à la chimie après avoir assisté à des cours de Liebig. En 1856, il est nommé *Privatdozent* (équivalent du doctorat) à Heidelberg, puis il devient professeur de chimie à Bonn en 1867. Il sera anobli par l'empereur Guillaume II en 1895.

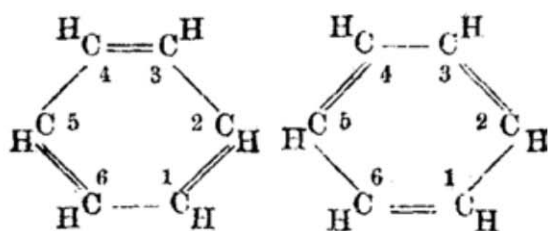
Dans les années 1857-1858, Kekulé s'attache à développer une théorie de la structure chimique, essentiellement basée sur la *tétravalence du carbone*, c'est-à-dire sa capacité à former quatre liaisons avec d'autres carbones. Le premier à avoir proposé ces critères qui conduisent à l'écriture des premières structures caractérisées par des traits figurant les liaisons entre atomes voisins est le chimiste écossais A. Scott Couper (1831-1892). Kekulé va utiliser ce qui n'est alors qu'une hypothèse pratique pour résoudre un véritable casse-tête pour la communauté des chimistes de l'époque.

L'énigme et sa résolution

Kekulé s'attaque au problème suivant : le benzène, récemment isolé, est un composé défini très stable, aisément caractérisé par un point d'ébullition et de fusion stables. Sa formule est C_6H_6 . Quelle est sa structure et comment l'écrire ?

Par ailleurs, il est connu que la substitution d'un hydrogène par un autre atome, un chlore par exemple, conduit à un produit unique. La substitution de deux hydrogènes par deux chlores conduit à trois composés différents. En utilisant la tétravalence du carbone et des liaisons usuelles, il n'est pas possible de trouver

une formule linéaire, ouverte, qui rende compte de ces exigences, en particulier du fait que les six hydrogènes sont équivalents. Kekulé déduit aussi que le benzène est plat car on ne peut déceler d'activité optique dans ses dérivés.



Les deux structures résonantes publiées par Kekulé

Après de longues réflexions, Kekulé a une véritable idée de génie : il écrit deux formes plates où alternent les simples et doubles liaisons, « occupées simultanément par la molécule réelle » et, de ce fait, les six hydrogènes sont équivalents. Cette élégante solution correspond à deux notions fondamentales qui seront développées par la suite : l'alternance de liaisons simples et doubles permet dans ce cas le phénomène de *résonance*, ou *mésomérie* et, de plus, la structure très stable du benzène et des composés assimilés conduit à la chimie des composés aromatiques et au concept d'*aromaticité*.

La découverte de Kekulé est d'une très grande importance car elle ouvre la voie à la chimie des composés insaturés et aux composés analogues au benzène qui portent le nom de *composés aromatiques* du fait de leurs odeurs caractéristiques. En Allemagne, la chimie des composés aromatiques, en particulier des colorants organiques dérivés de l'aniline, va connaître un développement considérable.

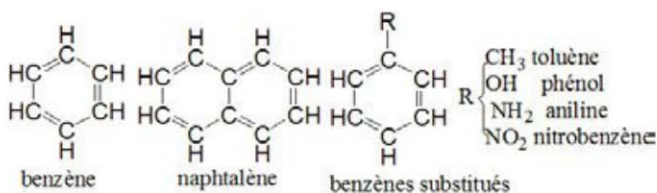
Le rêve de Kekulé

Vers la fin de sa vie, en 1890, Kekulé dira qu'il a eu en rêvant la vision de la formule du benzène à partir de l'*ouroboros*, le serpent antique qui se mord la queue. Certains historiens disent qu'il rêva en fait de singes se mordant la queue, en cercle. Pourquoi pas ? Si longtemps après sa découverte cela tend à prouver que Kekulé avait une bonne mémoire, ou bien un certain sens de l'humour.

Kekulé n'eut pas le prix Nobel : il n'existait pas encore, le premier sera attribué en 1901 ! Trois de ses élèves comptent parmi les premiers lauréats.



Les trois isomères du dichlorobenzène



Quelques composés aromatiques très courants

Les composés aromatiques : cancérigènes et omniprésents

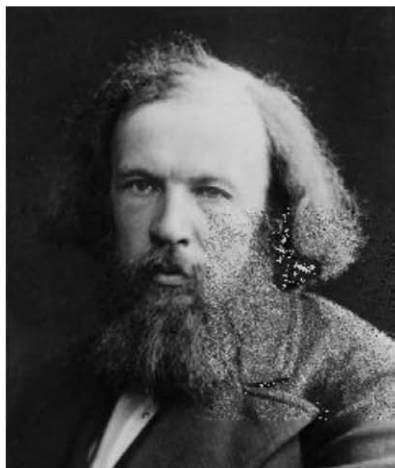
En établissant la structure exacte du benzène, Kekulé apporta une contribution fondamentale à la compréhension de toute une catégorie de composés stables appelés « composés aromatiques » constitués d'un ou plusieurs cycles insaturés. Les utilisations de ces molécules sont innombrables et ont largement contribué à l'essor de la chimie industrielle au début du ^{xx}e siècle.

Toutefois, aujourd'hui, ces molécules, dont la plupart ont été initialement isolées à partir des goudrons de houille, ont très mauvaise réputation. La plupart sont cancérigènes et mutagènes. Parmi les composés les plus nocifs, citons les *benzopyrènes*, formés de cinq cycles accolés, produits durant la combustion incomplète du bois, de l'essence et du tabac.

Le graphite peut également être considéré comme un composé de type aromatique, composé de motifs analogues au benzène, accolés à l'infini en formant des feuillets plans.

Il est intéressant de noter que des molécules aromatiques très stables ayant une structure proche de celle des benzopyrènes, nommées PAH (*polyaromatic hydrocarbons*) sont omniprésentes dans l'univers. Les astrochimistes les ont détectées dans des zones gazeuses interstellaires froides et elles sont très activement étudiées.

Mendeleïev publie un tableau périodique des éléments



Mendeleïev

Dimitri Ivanovitch Mendeleïev (1834-1907) publie en 1869 la première version rationnelle de la classification périodique des éléments. C'est encore aujourd'hui l'outil universel de travail et de réflexion des chimistes.

La carrière

Avec Mendeleïev, nous abordons la figure centrale de la très riche chimie du XIX^e siècle. Mendeleïev est né en Sibérie mais sa famille rejoint Saint-Petersbourg en 1849. Il entre à l'université en 1850 où il obtient son diplôme en 1856.

De 1859 à 1861, il effectue de nombreux voyages d'étude. Il travaille à Paris sur les propriétés des gaz et l'équation de Gay-Lussac. Il se rend ensuite à Heidelberg où il participe avec Kirchhoff aux développements de la spectroscopie. Il y fait une rencontre décisive, celle de Stanislao Cannizzaro qui a déterminé avec précision de nombreuses masses atomiques et introduit le concept de *nombre d'Avogadro*.

De retour en Russie, il est nommé professeur à Saint-Petersbourg, en 1867. Il aborde alors de nombreux domaines et en particulier il cherche à déterminer l'origine du pétrole. Il pense que ce dernier naît de l'évolution géologique, ce qui est une erreur car il sera établi beaucoup plus tard qu'il est d'origine biologique. Il participe en 1869 à la fondation de la *Société russe de chimie*, et c'est dans cette assemblée qu'il fera la communication de sa première version de la classification périodique.

Un problème « à la mode » : la classification des éléments

Vers le milieu du XIX^e siècle de nombreux éléments ont été isolés et caractérisés. Leurs masses ont été calculées avec précision et leurs propriétés chimiques font apparaître des familles, des analogies qui suscitent un vif intérêt. De nombreux chimistes ont travaillé indépendamment à classer les éléments connus et nous pouvons noter quelques étapes intermédiaires :

– En 1817, Döbereiner découvre l'existence de propriétés chimiques très voisines pour certains éléments qui apparaissent par groupe de trois, les *triades*, comme par exemple les halogènes Cl, Br, I ;

ОПЫТЪ СИСТЕМЫ ЭЛЕМЕНТОВЪ.
ОСНОВАННОЙ НА ВѢСЪ АТОМОВЪ ВЪСЪ И ХИМИЧЕСКОМЪ СХОДСТВѢ.

H = 1	Li = 7	Na = 23	K = 39	Rb = 85,4	Cs = 133	Fr = 204
Be = 9,4	Mg = 24	Zn = 65,2	Cd = 112			
B = 11	Al = 27,1	? = 68	U = 116	At = 197,7		
C = 12	Si = 28	? = 70	Sn = 118			
N = 14	P = 31	As = 75	Sb = 122	Bi = 210?		
O = 16	S = 32	Se = 79,4	Te = 128?			
F = 19	Cl = 35,5	Br = 80	I = 127			
	Ca = 40	Sr = 87,6	Ba = 137	Pb = 207		
	? = 45	Ce = 92				
	?Er = 56	La = 94				
	?Yt = 60	Di = 95				
	?In = 75,4	Th = 118?				

Д. Менделѣевъ

La table publiée par Mendeleïev (classification définitive page 3)

– Alexandre-Emile Beguyer de Chancourtois (1820-1886) publie en 1862 une « vis tellurique » qui permet de classer les éléments selon des périodes constantes ; malheureusement, cette découverte, très proche de celle de Mendeleïev, est publiée dans une revue de géologie et suscite peu d'échos ;

– En 1864, John Alexander Newlands (1837-1898) édicte la « loi des octaves » qui montre que certains éléments ayant des masses croissantes ont des propriétés chimiques très proches, comme par exemple les métaux alcalins, Li, Na, K, mais cette découverte, pourtant exacte, est ignorée, voire raillée ou assimilée aux multiples curiosités et écrits ésotériques qui fleurissent à cette époque et justice ne lui sera rendue que plus tard ;

– C'est en 1869 que Lothar Meyer (1830-1895) découvre la périodicité du volume atomique des éléments connus qui apparaissent par familles. Cette découverte, sans lien avec les travaux de Mendeleïev, aboutit à des conclusions très voisines.

L'apport de Mendeleïev

En 1869, année de l'inauguration de la *Société russe de chimie*, Mendeleïev présente la première version de la classification périodique : « La dépendance entre les propriétés des masses atomiques des éléments ».

Par rapport aux précédents efforts effectués sur ce sujet, le travail de Mendeleïev présente des avantages décisifs. La classification qu'il propose est très claire et aisée à comprendre. Elle met en relief des propriétés chimiques voisines pour des éléments rangés dans une même colonne. Ces analogies s'appliquent aussi aux valences usuelles des éléments, ce qui constitue une nouveauté cruciale. Il assigne des masses relatives entières aux éléments, ce qui lui permet de prédire l'existence d'éléments encore inconnus en fixant leur masse de manière assez précise. L'expérience viendra confirmer ces prévisions.

Au fil du temps, Mendeleïev donnera des versions améliorées de sa première table, en fonction de la découverte de nouveaux éléments et de la caractérisation de leurs nouvelles propriétés. Sous sa forme actuelle, c'est l'outil le plus utilisé par l'ensemble des chimistes, au point qu'il fait partie de leurs connaissances automatiques et sert le plus souvent d'aide mémoire quand celle-ci se révèle un peu défailante. Elle trône encore aux murs des amphithéâtres de toutes les facultés des sciences.

La bigamie pour le tsar

Mendeleïev devient en Russie un héros national, protégé par le tsar et très respecté. En 1876, marié depuis 1863 à Feovza Lasheva avec qui il a deux enfants, il tombe éperdument amoureux d'une de ses étudiantes, Anna Popova, qui n'a que 17 ans. Il obtient d'Alexandre II l'autorisation exceptionnelle de divorcer à condition de rester sept ans sans se remarier. Il épouse Anna sans attendre, le voilà légalement bigame ! Le tsar, conciliant, aurait dit : « Mendeleïev a deux femmes, mais moi je n'ai qu'un Mendeleïev. »

Le Bel et Van't Hoff fondent la stéréochimie



Le Bel (à gauche) et Van't Hoff (à droite) dans le laboratoire de Wurtz

Au cours des années 1873-1874, Joseph Achille Le Bel (1847-1930) et Jacobus Henricus Van't Hoff (1852-1911) travaillent ensemble dans le laboratoire de Wurtz, à Paris. Ils y démontrent la structure tétraédrique du carbone et expliquent le phénomène de chiralité.

La naissance de la stéréochimie

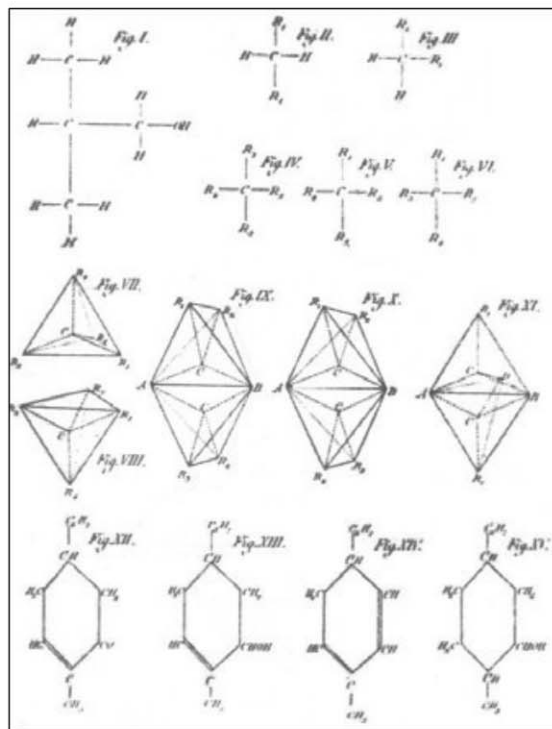
Le Bel et Van't Hoff ont travaillé ensemble en 1873 et 1874 au cours de leurs travaux de thèse. Il semble acquis que c'est sur les conseils de Le Bel que Van't Hoff publie en 1874 l'ouvrage qui fonde la stéréochimie : *La Chimie dans l'espace*. Jusqu'à cette époque, les propriétés des molécules connues étaient essentiellement reliées à leur formule développée et aux fonctions de diverses natures qu'elles contenaient. Les molécules étaient représentées par des dessins plans où les atomes étaient reliés par des traits. Les premiers, Le Bel et Van't Hoff relient le pouvoir rotatoire de certaines molécules au fait que les atomes de carbone portant quatre substituants différents ont une géométrie tétraédrique et, de ce fait, ne sont pas superposables à leur image dans un miroir.

L'ouvrage de Van't Hoff, qui est hollandais, ne reçoit pas un bon accueil en Allemagne, pour des raisons essentiellement politiques ; mais, malgré cela, les notions qui y sont exposées ne tarderont pas à s'imposer. Le Bel et Van't Hoff recevront ensemble la médaille Davy en 1893, la plus grande distinction à cette époque.

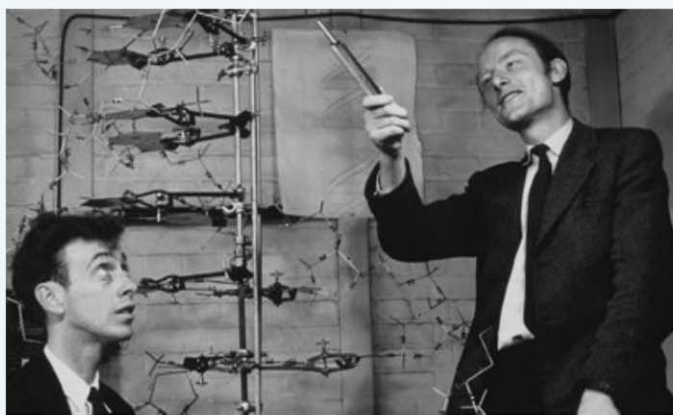
À la suite de ces travaux, la stéréochimie, qui traite de la structure spatiale des molécules, va devenir indispensable à tout développement en chimie.

Van't Hoff reçoit le premier prix Nobel

Nous avons signalé que Le Bel et Van't Hoff sont très jeunes, ayant respectivement trente et vingt-deux ans, quand ils effectuent leurs travaux sur la stéréochimie. Par la suite, Le Bel s'intéressera à la structure des composés azotés, tandis que Van't Hoff se tournera vers la chimie physique où il s'illustrera en étudiant la cinétique et la thermodynamique des réactions. Il publie, en 1881 et 1884, deux *Études de dynamique chimique*, ouvrages qui lui vaudront, pour l'essentiel, de recevoir en 1901 le premier prix Nobel de chimie «en reconnaissance des services extraordinaires qu'il a rendu par la découverte des lois de la dynamique chimique et de la pression osmotique dans les solutions». Nous pensons que les attendus justifiant cette première récompense en chimie méritaient d'être reportés.



Dessins de l'ouvrage de Van't Hoff



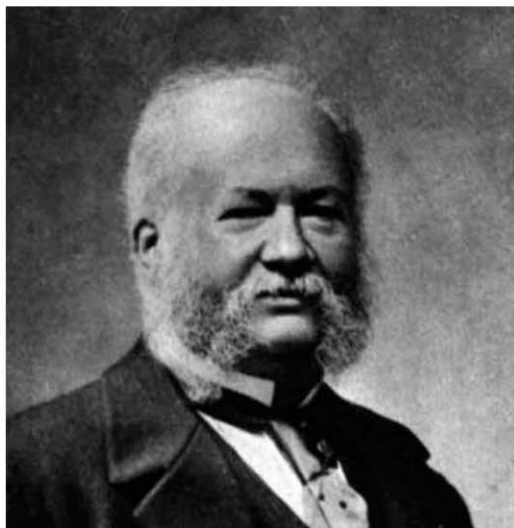
Crick et Watson posant près de leur modèle de l'ADN

L'œil, la main et les modèles moléculaires

À partir des années 1950, l'étude de la stéréochimie est devenue indispensable à tous les chimistes organiciens. L'introduction des *modèles moléculaires standards* a permis pour la première fois dans l'histoire de la chimie de voir, toucher et faire bouger des reproductions de structures complexes. Ces modèles, rigides, en acier, ou souples, en matière plastique, sont constitués par des

atomes de couleur conventionnelle, caractérisés par des directions de valence et des longueurs de liaison avec leurs voisins proportionnelles aux valeurs réelles. En les emboîtant, il est très facile de reconstituer la forme éclatée d'une molécule. Bien sûr, la taille des motifs étudiés est limitée, mais il n'en reste pas moins que des progrès décisifs ont été accomplis à l'aide de ces modèles. Il suffit pour s'en convaincre de regarder les célèbres photographies de Crick et Watson posant près de leur modèle de l'ADN. Aujourd'hui, de très nombreux programmes de dessin moléculaire permettent d'effectuer les mêmes opérations sur un écran d'ordinateur, avec des motifs de beaucoup plus grande taille, allant jusqu'à des enzymes complètes. Malgré l'efficacité de ces logiciels, beaucoup de chimistes aiment «jouer» avec des modèles concrets afin de se pénétrer de leurs propriétés.

Hilaire de Chardonnet invente la soie artificielle



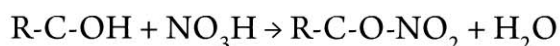
Hilaire de Chardonnet

Le comte de Chardonnet (1839-1924) invente en 1884 la soie artificielle qui est la première des fibres artificielles à être commercialisée sous le nom de rayonne (ou de viscose). C'est le début d'un très vaste mouvement industriel qui va profondément modifier l'ensemble de nos modes de vie.

Utilisation de la cellulose

La mise au point expérimentale de la soie artificielle s'inscrit dans un très grand nombre de procédés dérivant de divers traitements de la cellulose, rendue accessible comme matière première à partir de l'industrie du papier.

La cellulose est un polymère naturel, formé par l'enchaînement de molécules de *glucose* cyclisées. Chaque motif de base comporte cinq fonctions « alcool » du type C-OH, susceptibles d'être modifiées par l'action d'un acide. Par exemple, l'acide nitrique NO_3H , conduit aux nitrates de cellulose selon la réaction générale :



Selon le degré de nitration des cinq fonctions alcool, nous obtenons différents types de *nitrocelluloses*. La nitration très poussée conduit à la synthèse d'explosifs, comme par exemple le *fulmicoton* obtenu par nitration du coton. Si la nitration est moins complète, les composés obtenus peuvent être solubilisés dans différents mélanges de solvants.

Le *collodion*, obtenu en diluant la nitrocellulose dans un mélange d'éther et d'alcool, se présente comme un liquide visqueux qui, en séchant, donne un film souple et transparent. Il a été utilisé aux débuts du cinéma pour fabriquer les pellicules. Le *celluloïd* est obtenu à partir d'un mélange de collodion et de camphre. Le gros problème attaché à ces matériaux est leur très grande inflammabilité, voire même la possibilité d'exploser quand ils sont exposés à la chaleur.

Naissance de la soie artificielle

Après de nombreux essais, ponctués d'explosions et d'incendies de ses ateliers, Hilaire de Chardonnet parvient, en 1884, à obtenir un fil visqueux

qu'il est possible d'extruder dans une filière, à partir d'un mélange liquide de nitrocelluloses et de cellulose. Une fois séché, ce fil, appelé *viscose* ou *rayonne*, dont les propriétés sont voisines de celles de la soie naturelle, peut être travaillé et tissé. De Chardonnet dépose un brevet et crée, en 1892, la Société de la soie Chardonnet avec une usine sur les bords du Doubs à Besançon. Les difficultés s'accumulent : explosions, prix des solvants, concurrence, problèmes liés à l'eau du Doubs, rien ne lui est épargné, mais la qualité de sa découverte est reconnue et l'exploitation mondiale de la rayonne se répand rapidement. De nombreux procédés analogues sont brevetés par des concurrents car l'emploi des fibres artificielles connaît un développement industriel très rapide. Nous assistons avec Hilaire du Chardonnet à la naissance de la très importante industrie des textiles artificiels, qu'il faut distinguer des *fibres synthétiques* qui verront le jour au siècle suivant.

Le danger rémanent des différents types de fibres de cellulose est leur inflammabilité, au point que certains humoristes les appelleront « soies à belle-mère » à cause du danger qu'elles présentent.

La *cellophane* est obtenue, en 1908, par le chimiste suisse Jacques Brandenberger, à partir de la viscose, retraitée par un bain acide.

Les étonnantes propriétés de certaines soies



Fil de toile d'araignée distendu par le poids de l'eau

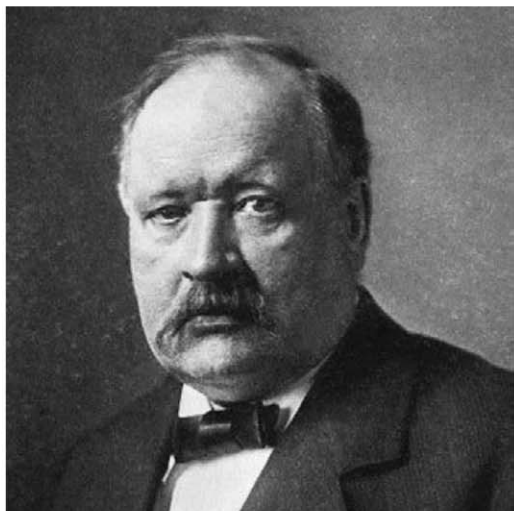
Les araignées tissent des toiles dont les formes sont d'une étonnante variété. L'étude détaillée des fibres de soie qui les constituent a fait apparaître de très surprenantes propriétés. Il est aisé d'observer que ces toiles peuvent résister à la pluie et à la rosée qui alourdissent

considérablement leur masse. Il a été montré que la soie d'araignée, à masse égale, est six fois plus résistante que l'acier. La plupart de ces fibres sont étirables, allant de 40% jusqu'à 200% de leur longueur initiale, selon les espèces d'araignées. Cela confère à leurs toiles une résistance moyenne supérieure de six fois à celle du Kevlar, utilisé, entre autres, dans les gilets pare-balle.

N'oublions pas que les toiles d'araignée étaient jadis collectées pour soigner les blessures grâce à leur pouvoir antiseptique avéré.

Il nous reste encore beaucoup à faire dans le domaine des fibres artificielles avant de rattraper les araignées. Les fils de fibres de carbone ouvrent des perspectives presque incroyables, mais ceci est une autre histoire...

Arrhenius relie la vitesse des réactions à la température



Arrhenius

Svante August Arrhenius (1859-1927) aborde en pionnier de nombreux domaines à l'université de Stockholm. C'est à l'occasion de travaux sur les solutions de sucre qu'il énonce la loi qui relie la vitesse d'une réaction à la température et à l'énergie d'activation. La notion d'« activation » va devenir centrale en chimie physique.

Un pionnier de la chimie physique

Arrhenius a abordé de nombreux domaines de ce qu'il est convenu d'appeler la chimie des solutions. Son œuvre est d'une rare fécondité et nous reconnaissons aujourd'hui qu'il a ouvert des thèmes de recherche qui continuent d'être d'actualité. C'est un surdoué sur le plan scolaire et les études qu'il entreprend dans sa thèse à l'université d'Uppsala le conduisent à publier, en 1884, *Recherche sur les propriétés galvaniques des électrolytes*. Il y démontre que les phénomènes de conduction sont dus à des ions chargés résultant de la dissociation des molécules dissoutes. Par exemple, le chlorure de sodium NaCl donne les ions Na^+ et Cl^- et cela fait maintenant partie des données de base de l'enseignement de la chimie. Il montre également que ces ions sont présents en l'absence de passage d'un courant. En 1895, il est nommé professeur de chimie à l'université de Stockholm. Arrhenius obtient le prix Nobel en 1903 pour l'ensemble de ses travaux sur les électrolytes.

Un pionnier de l'écologie

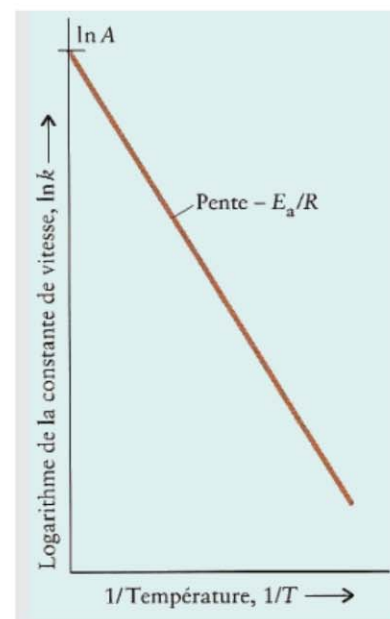
En 1896, Arrhenius publie une théorie qui va devenir beaucoup plus tard un sujet central pour notre société : il démontre que la présence de gaz carbonique, CO_2 , et de vapeur d'eau dans l'air crée un effet de serre. Il calcule qu'un doublement de la concentration de CO_2 entraînerait une élévation de température d'environ 5°C au bout de 3000 ans. Cette estimation est erronée mais l'ensemble de ses conclusions reste d'une étonnante actualité.

Il aborde également une étude mathématique de la biodiversité où il relie la surface disponible au nombre d'espèces qui peuvent y prospérer. Cette approche a servi de base à l'estimation de la taille des premières réserves naturelles.

L'équation d'Arrhenius

Pour le chimiste appelé à étudier une réaction donnée, c'est dans le domaine de la cinétique chimique qu'Arrhenius est un indispensable compagnon de route. Il développe le concept d'activation d'une réaction, qui revient à calculer l'énergie qu'il faut fournir au système pour qu'il réagisse à une vitesse donnée. C'est en étudiant les propriétés des solutions de sucre qu'il découvre l'équation qui depuis porte son nom. Prenons l'exemple très simple d'une réaction $A + B \rightarrow C$. La constante de vitesse k_v qui mesure la vitesse de disparition des réactifs ou d'apparition du produit repose sur un modèle simple de chocs entre les molécules présentes. Seuls certains de ces chocs conduisent à la formation d'un *complexe activé*, appelé depuis *état de transition*, lequel conduit spontanément au produit. Arrhenius observe que pour certaines réactions, si l'on porte le logarithme népérien de k_v en fonction de $1/T$ où T est la température absolue de Kelvin ($T = t^\circ\text{C} + 273$), on obtient une droite. Il propose une équation empirique reliant k_v à la température selon : $k_v = A \exp(-E_A/RT)$ où R est la constante des gaz parfaits, A une constante qui représente le nombre de chocs entre molécules par unité de temps et E_A est l'énergie qu'il faut fournir aux réactifs pour qu'ils forment le complexe activé conduisant spontanément aux produits. Cette énergie régit la vitesse de réaction : plus elle est élevée plus la vitesse est faible.

La notion d'*énergie d'activation* qui conditionne la vitesse de réaction est devenue centrale en chimie physique et en biologie puisqu'elle régit la façon dont les réactions procèdent réellement. De nombreuses discussions suivront les travaux d'Arrhenius, le modèle qu'il propose ne sera justifié sur des bases théoriques que bien plus tard, mais son équation reste un outil d'une grande simplicité, très utilisé, ne serait-ce qu'en première approximation. L'activation des réactions biologiques conduira à de très féconds développements en biologie avec l'étude des processus enzymatiques.



La fameuse droite d'Arrhenius

Un pionnier pour l'étude de l'effet de serre

C'est lors de l'étude des cycles de glaciations qu'Arrhenius propose une loi qui relie la quantité de gaz carbonique (CO_2) présent dans l'air à l'augmentation de la température de l'atmosphère. Il publie en 1896 un article intitulé « De l'influence de l'acide carbonique dans l'air sur la température de la terre ». Il y propose la loi suivante : si la quantité de gaz carbonique augmente de manière géométrique, la température augmente de manière arithmétique. Cette loi n'est pas correcte et les prédictions à long terme qu'il en tire sont très éloignées de celles qui émanent des modèles théoriques actuels. En fait, il semble que l'accroissement de température de l'atmosphère soit nettement plus rapide que celui qu'il estimait. La raison principale est qu'il ne disposait pas de toutes les données nécessaires.



Otto Lehman

Lehmann caractérise les cristaux liquides

Otto Lehmann (1855-1922), contacté en 1888 par son ami Friedrich Reinitzer, étudie au microscope polarisant des cristaux aux propriétés curieuses ; il les appelle, en 1889, « cristaux coulants ». Il vient de caractériser une nouvelle phase de la matière, les cristaux liquides.

Une brève histoire des cristaux liquides

La mise en évidence d'une phase de la matière, intermédiaire entre le cristal et le liquide, est une découverte surprenante. Pourtant, déjà en 1740, dans des décoctions de grains de blé et de seigle, Buffon observait la formation de tubulures semblables à des « anguilles tortillées ». Il note alors la reproductibilité du phénomène sans pouvoir en donner l'explication. En 1888, un botaniste, F. Reinitzer (1857-1927) travaillant sur un ester de cholestérol très pur, observe qu'il possède deux points de fusion successifs et qu'entre les deux d'importants changements d'aspect et de viscosité apparaissent. Cette découverte le surprend car le point de fusion était alors l'un des principaux moyens de vérifier la pureté d'un composé. Reinitzer fait part de ses observations à son ami, le physicien Otto Lehmann, qui examine ces cristaux au microscope polarisant. Cette technique permet d'observer la biréfringence des échantillons et les phénomènes colorés qui accompagnent les changements de phases, en particulier lors de la fusion. Lehmann montre alors que de nombreuses substances produisent le même phénomène que les esters de cholestérol.

À la suite de Lehmann, Daniel Vorländer (1867-1941) synthétise de 1890 à 1935 la plupart des substances organiques produisant des cristaux liquides. Il s'agit pour l'essentiel de grosses molécules plus ou moins plates s'associant en structures tubulaires. Avec Lehmann, il est à juste titre considéré comme le fondateur d'un domaine nouveau de la chimie, les *cristaux liquides*, dont les applications dans la vie quotidienne seront innombrables.

L'apport décisif de Georges Friedel

Après les travaux de Lehmann, un dilemme se pose : les phases observées ont-elles une existence propre, sont-elles clairement définies, ou bien résultent-elles d'une fusion incomplète et lente ? Ce sont les travaux de Georges Friedel (1865-1933), inspirés par ceux de Lehmann et entrepris à partir de 1909, qui permirent de les caractériser clairement et de donner une nomenclature définitive aux différentes sortes de cristaux observés.

Les principales phases des cristaux liquides

Selon la classification de Georges Friedel, il existe trois grands types de phases *mésomorphes* (de forme intermédiaire). On distingue :

- Les phases *nématiques* (du grec *nêma*, fil) où les bâtonnets formés de molécules sont orientés en moyenne parallèlement à une direction sans que des couches structurées apparaissent ;
- Les phases *smectiques* (du grec *smêgma*, savon) où les bâtonnets alignés sont répartis en couches parallèles ;
- Les phases *cholestériques*, plus complexes, où les bâtonnets s'arrangent en faisceaux parallèles, formant des plans ; les plans successifs sont disposés selon un arrangement hélicoïdal, les directions des molécules changeant d'un angle constant d'un plan à l'autre ; l'ensemble est donc potentiellement *chiral*, comme l'est toute hélice. Cette disposition entraîne des propriétés surprenantes en lumière polarisée circulairement.

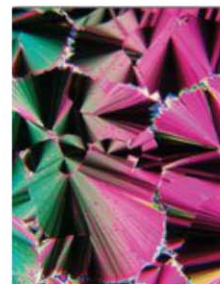
Les différents arrangements peuvent varier de manière réversible sous l'effet d'une faible activation. La réversibilité de leurs propriétés dans un faible domaine de température peut alors être exploitée : variations de propriétés optiques en fonction d'une excitation thermique (thermomètres par exemple), réponse à un signal électrique ou lumineux (ce qui permet des applications pour l'affichage, ou la formation d'écrans). Aujourd'hui ces applications sont innombrables et il serait très long d'en dresser le catalogue.

À la suite des travaux de Friedel, de très nombreuses phases mésomorphes, dont la plupart ont été synthétisées par Vorländer, ont été étudiées. Les innombrables applications pratiques de ce qui, au départ, est une curiosité de laboratoire, ne seront pas immédiates et ne viendront que longtemps après les travaux originaux. Le domaine des cristaux liquides est aujourd'hui très dynamique, en plein développement, tant dans le domaine de la recherche pure que dans celle d'applications industrielles.

Une révolution récente : l'invasion des LCD

LCD signifie en anglais *Liquid Crystal Display* et désigne l'ensemble des écrans et panneaux d'affichage à cristaux liquides. Les premières recherches datent des années 1970, mais ce n'est qu'en 1984 que Thomson développe un dispositif capable de restituer la couleur. L'utilisation massive des écrans de type LCD ne date que des années 2000, pour les téléviseurs, les ordinateurs et plus récemment, les téléphones portables. Pour avoir une idée simple de l'intérêt des cristaux liquides dans l'affichage, il suffit de comparer l'épaisseur d'un téléviseur à tube cathodique à celle d'un téléviseur à écran LCD. L'utilisation des LCD en imagerie médicale est également en pleine expansion.

Tant dans le domaine de la recherche que des possibles applications, nous ne sommes qu'au début d'une véritable révolution qui a déjà modifié notre mode de vie quotidien.



Exemples de cristaux liquides

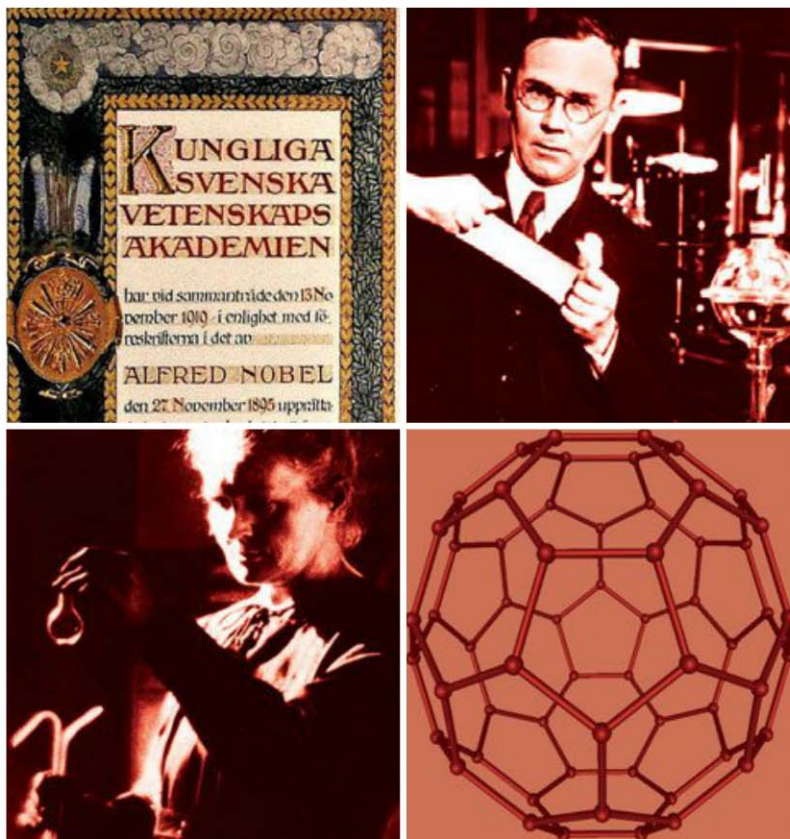


Principales phases de cristaux liquides :

1. Nématiques
2. Smectiques
3. Cholestériques

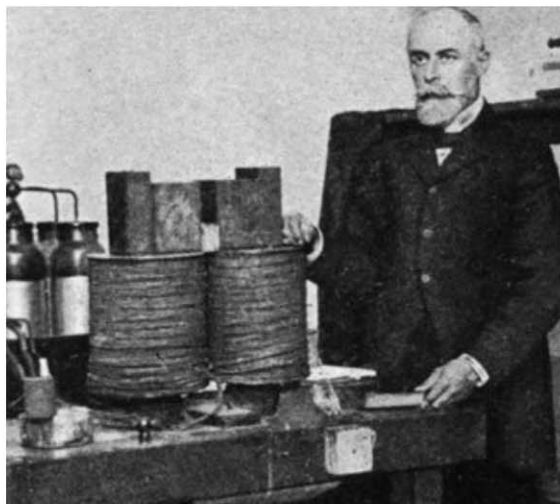
La chimie à l'ère de la théorie atomique

De la molécule au gène



1896	<i>Becquerel découvre la radioactivité</i>	112
1897	<i>Thomson découvre l'électron et ses propriétés</i>	114
1899	<i>Planck fait la révolution avec les quantas</i>	116
1900	<i>Grignard crée une grande méthode de synthèse organique</i>	118
1902	<i>Marie Curie isole un décigramme de radium</i>	120
1909	<i>Haber met au point la synthèse catalytique de l'ammoniac</i>	122
1912	<i>Bragg père et fils énoncent la loi de diffraction des rayons X</i>	124
1912	<i>Funk précise le rôle et la nature des vitamines</i>	126
1913	<i>Bohr initie le traitement quantique de l'atome</i>	128
1916	<i>Lewis invente la liaison chimique pédagogique</i>	130
1922	<i>Haberlandt invente la contraception hormonale</i>	132
1925	<i>Pauli postule les propriétés du spin électronique</i>	134
1930	<i>Hückel propose une théorie quantique des molécules insaturées</i>	136
1931	<i>Astbury décrit l'hélice α des protéines</i>	138
1935	<i>Carothers et son équipe synthétisent le nylon</i>	140
1939	<i>Rusžička : des arômes, du caoutchouc et des hormones</i>	142
1941	<i>Woodward synthétise des molécules naturelles</i>	144
1944	<i>Schrödinger publie <i>What Is Life ?</i></i>	146
1953	<i>Ziegler polymérise l'éthylène, puis Natta le propène</i>	148
1955	<i>Wilkinson révolutionne la catalyse d'hydrogénation</i>	150
1959	<i>Corey fait un art de la synthèse des molécules naturelles</i>	152
1968	<i>Woodward et Hoffmann créent la chimie quantique</i>	154
1969	<i>Lehn explore la reconnaissance moléculaire</i>	156
1985	<i>Kroto découvre une nouvelle variété de carbone</i>	158
1991	<i>De Gennes reçoit le prix Nobel pour la matière molle</i>	160

Becquerel découvre la radioactivité



Henri Becquerel dans son laboratoire

Antoine Henri Becquerel (1852-1908) est le premier à caractériser la radioactivité en 1896. Son élève Marie Curie prendra ce thème comme sujet de thèse.

Retour sur l'imagerie

Contrairement à une légende souvent répétée, Becquerel n'a pas découvert la radioactivité par hasard ! Il convient de retracer les étapes de cette découverte d'une très grande importance.

Dans son laboratoire au Muséum d'histoire naturelle à Paris, Becquerel étudiait, depuis ses travaux de thèse, l'absorption de la lumière par

les cristaux. En 1896, il aborde ce qu'il pense être la fluorescence d'un échantillon de pechblende, un oxyde d'uranium naturel. Henri Poincaré lui avait suggéré que le phénomène observé pouvait être de la même nature que les rayons X découverts l'année d'avant par Röntgen. Afin d'obtenir la plus forte fluorescence possible, Becquerel expose son échantillon à la lumière solaire et observe le résultat de l'émission sur une plaque photographique : rien de probant. C'est alors qu'intervient ce que l'on peut appeler un *hasard heureux* : ayant rangé à l'abri de la lumière l'échantillon et mis à son contact des plaques vierges, il observe que celles-ci sont impressionnées ; il vient de découvrir la radioactivité ! Nous reviendrons plus loin sur ce phénomène nouveau, que Becquerel va chercher à mieux caractériser. Il faut oublier un mythe : Becquerel n'a pas découvert la radioactivité par hasard puisqu'il étudiait le comportement d'un minéral qui la produit. Ce qui relève de la chance, c'est l'observation que pour impressionner une plaque photographique par de la pechblende, il faut qu'elle soit très proche, voire au contact du minéral, ce qu'une étude systématique aurait nécessairement montré. Becquerel conforta aussitôt cet aspect du phénomène en mettant sur le minéral un cache partiel qui occultait l'impression de la plaque en reproduisant son contour. Il publia ses résultats peu de jours avant que Julius Thompson, étudiant le même phénomène, ne révèle des conclusions voisines.

Le mot *radioactivité* a été proposé par son élève Marie Curie qui prendra ce phénomène comme sujet de thèse.



La plaque avec la trace du cache (une croix de Malte)

Que s'était-il passé avec le minerai de pechblende ?

Becquerel ne disposait pas encore de la théorie du noyau atomique constitué par des neutrons et des protons, entourés d'électrons. Il nous faut donc, pour comprendre le phénomène observé, utiliser nos connaissances présentes et décrire très brièvement les principaux phénomènes atomiques susceptibles d'impressionner une plaque photographique. D'abord, la fluorescence et la phosphorescence sont des phénomènes lumineux induits par des transitions électroniques au sein de l'atome. Ils sont caractérisés par l'émission de photons. Les rayons infrarouges IR, ultraviolets UV, X et γ sont de même nature, avec des énergies associées croissant selon cette séquence.



Le Phosphoroscope
de Becquerel

La radioactivité procède selon quatre grands types d'émissions :

1^{er}- L'émission de *rayons γ* , photons lumineux de très haute énergie. Ce sont des radiations ionisantes, très dangereuses, qui se propagent très bien dans l'air et ne sont arrêtées que par de grandes épaisseurs de matériaux lourds, tout comme les rayons X.

2^e- L'émission d'électrons (*rayons β*) de bien moindre énergie que les précédents. Ces particules sont arrêtées par les molécules de l'air après un bref parcours.

3^e- L'émission de noyaux d'hélium ionisés (*émission α*) qui eux aussi ont un parcours très limité dans l'air.

4^e- L'émission de *neutrons* qui est à la base de l'énergie nucléaire proprement dite. Ceux-ci se propagent dans l'air avec des parcours dépendant de leur énergie.

Ce que Becquerel observa avec le minerai de pechblende est, pour l'essentiel, un mélange des trois premiers types d'émissions, les particules α et β émises ayant un parcours limité dans l'air. Ce phénomène était dû pour l'essentiel à la présence de traces de radium et de polonium dans le minerai, comme le montrera Marie Curie. Il fallait donc que la plaque photographique, à l'époque très peu sensible, soit si possible au contact du minerai pour être nettement impressionnée. Les détecteurs contemporains, comme le compteur Geiger, sont beaucoup plus sensibles. Ils amplifient considérablement les signaux produits par les rayonnements radioactifs et peuvent ainsi être utilisés à plus grande distance des matériaux examinés.

Une ombre au tableau !

Becquerel partagea avec les époux Curie le prix Nobel de physique en 1903.

Moins d'un demi-siècle plus tard, la découverte de la radioactivité allait modifier le sort des sociétés. Toutefois, l'enthousiasme initial soulevé par cette découverte allait assez rapidement être tempéré par un fait alors inconnu et que beaucoup de pionniers en ce domaine subirent à leur insu. Il s'agit de l'action létale des radiations issues de la radioactivité. En manipulant des substances radioactives, pratiquement sans protection, les expérimentateurs s'exposaient à des doses de radiations très dangereuses pour leur santé. Becquerel mourut à l'âge de cinquante cinq ans d'une maladie alors inconnue. Marie Curie mourut dans des conditions voisines, d'anémie aplastique (leucémie), caractérisée depuis, sans aucun doute pour les mêmes raisons.

Thomson découvre l'électron et ses propriétés



Joseph John Thomson
Ci-dessous : tube de Thomson

Joseph John Thomson (1856-1940) montre en 1897 que l'atome est composé de charges positives et d'électrons, portant une charge négative : l'atome peut donc être séparé en des constituants plus petits !

La fin d'une hypothèse très ancienne

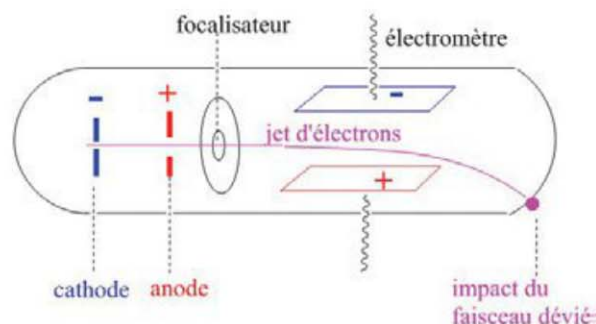
Les travaux expérimentaux de Thomson viennent couronner des siècles de cogitations et de progrès relatifs à la nature de l'atome, mais ils ruinent l'idée antique d'une particule insécable. Au moment où la théorie atomique est universellement admise, à quelques exceptions près, voilà que son concept central est mis en défaut !

Les expériences de 1897

Les travaux de Thomson reposent initialement sur l'utilisation des rayons cathodiques, issus du pôle négatif d'un générateur électrique. C'est William Crookes (1832-1919) qui les a mis en évidence en utilisant des électrodes portées à un haut potentiel, noyées dans un tube de verre – le tube de Crookes – où est fait le vide. Thomson améliore le tube de Crookes avec un vide beaucoup plus poussé pour éliminer l'interaction du jet de particules avec le gaz encore présent et cherche à déterminer la nature du flux qui émane de l'anode (voir le schéma). Est-ce une radiation de nature électromagnétique, comme toute forme de radiation lumineuse, par exemple comme les rayons X, ou bien une autre forme de particule ? Puisque toute particule chargée en mouvement engendre un courant, il applique un champ magnétique autour du tube, mais le dispositif est mal adapté et rien n'atteint le fond luminescent du tube de manière détectable. Au cours d'une deuxième expérience, Thomson applique un champ électrique au jet qu'il a focalisé (schéma) : le faisceau est dévié vers la plaque



positive ! Il en déduit qu'il est constitué par des particules *négatives*. Il s'agit de l'électron, nommé un peu auparavant par George Stoney, en 1874. Dans une troisième expérience quantitative, il parvient à mesurer le rapport e/m entre la charge d'un de ces électrons ($-e$) et sa masse m . Il trouve que ce rapport est au moins mille fois plus élevé pour le proton H^+ . Il s'ensuit donc que l'électron a une masse beaucoup plus faible que le proton, des mesures plus récentes donnent un rapport *masse du proton/masse de l'électron* égal à 1836.



Expérience de Thomson

Brève explication d'une série d'expériences décisives

En fait, la première expérience de Thomson aurait pu marcher, mais il se trouve que la masse de l'électron est trop faible pour qu'il soit sensiblement dévié par un champ magnétique d'intensité moyenne. La deuxième expérience est aisée à expliquer : les particules chargées négativement sont déviées par le champ électrique, en direction du pôle positif, ce qu'il est facile d'observer en suivant la trace du faisceau sur le fond du tube. En mesurant cette déviation en fonction du champ appliqué, il est possible de déterminer le rapport charge/masse pour les particules déviées.

L'invention de la spectrométrie de masse

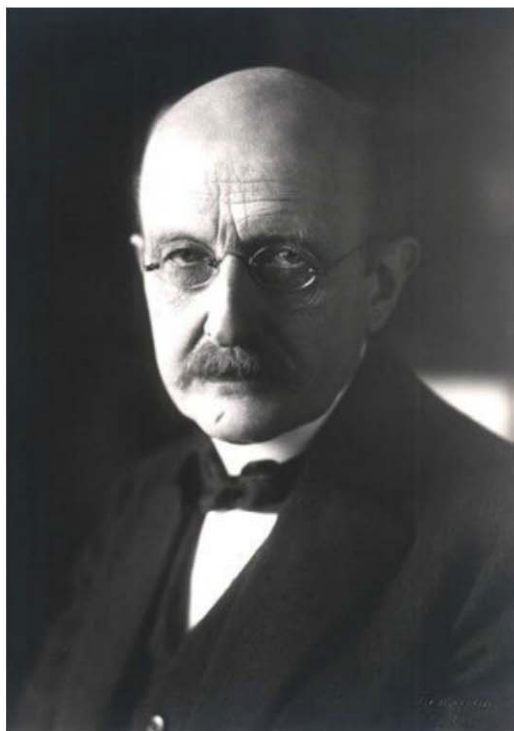
Thomson reviendra plus tard sur sa première expérience, en appliquant un champ magnétique de forte amplitude à des ions positifs formés par arrachement d'électrons à des atomes. À l'aide de ce dispositif, il montre que l'hydrogène ne possède qu'un seul électron. En faisant la même expérience avec le néon, il observe deux spots correspondant à des masses molaires atomiques relatives de 20 et 22 grammes : il en déduit que le néon tel que nous l'isolons est constitué par *deux isotopes* différents. Il vient de mettre au point la première expérience de spectrométrie de masse qui va devenir un moyen d'investigation universellement utilisé pour étudier la composition de la matière et pour déterminer la structure des molécules.

Enfin, l'existence des constituants de l'atome est établie !

Les travaux de Thomson ouvrent une nouvelle ère de la connaissance de la matière : les constituants de l'atome, le proton et l'électron, ainsi que l'existence d'isotopes, sont caractérisés expérimentalement sans équivoque. L'hypothèse émise vingt-cinq siècles auparavant par les atomistes accède enfin à l'observation expérimentale directe. Toutefois, une exception très notable subsiste encore : l'existence du neutron reste hypothétique et ne sera expérimentalement prouvée, par Chadwick, que dans les années 1930.

Pour l'ensemble de son œuvre, Thomson fut comblé d'honneurs, il reçut le prix Nobel en 1906, et fut anobli en 1908. Insigne honneur : il est enterré à l'abbaye de Westminster.

Planck fait la révolution avec les quantas



Max Planck

Max Planck (1858-1947) vient couronner le ^{xix}^e siècle, si riche en découvertes, par une révolution qui va imposer de repenser toute l'étude de la matière : l'énergie s'échange par unités ponctuelles, les quantas.

Le point sur la physique et la chimie classiques

Les travaux de Planck vont introduire une différence définitive entre les lois de notre monde macroscopique et le monde microscopique des atomes et des molécules. Le problème qui va conduire à cette révolution consiste en l'étude du rayonnement du corps noir en fonction de la température, dont les caractéristiques observées défiaient l'ensemble des lois connues de la physique.

Le problème du corps noir

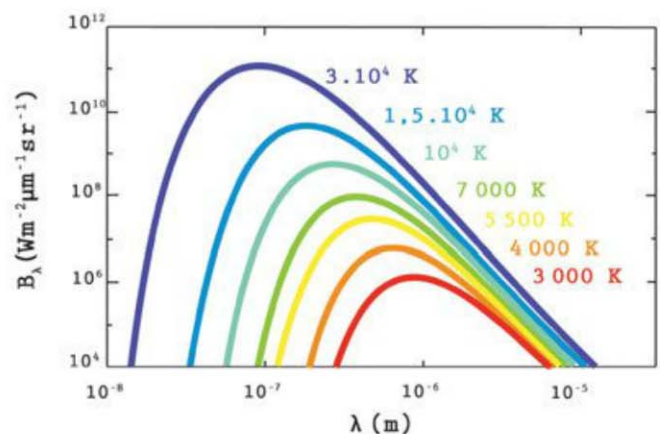
La formation intellectuelle de Planck le conduit à un point de vue déterministe et une vision de la matière et de l'énergie variant comme des quantités continues. Il utilise la méthode statistique de Boltzmann qui a introduit la constante k pour montrer que l'énergie moyenne d'un gaz est proportionnelle à kT . Pour rendre compte du phénomène du corps noir, Planck imagine que l'énergie rayonnée résulte de l'émission d'une grande population d'oscillateurs dont l'énergie est liée à la fréquence de radiation selon la loi : $E = h\nu$ où h est une constante et ν la fréquence. C'est le premier pas, effectué en 1899, sur la route d'une nouvelle physique, l'ensemble de ses travaux étant publié en 1900. Planck ne donne pas l'explication de sa découverte qu'il est alors possible de considérer comme un artifice de calcul. Il en résulte que l'énergie s'échange par quantités finies, quantifiées, dépendant d'une nouvelle constante fondamentale h , appelée justement *constante de Planck*.

C'est Einstein qui viendra peu de temps après donner une base théorique stable à la nouvelle théorie quantique, non sans avoir été très critique au début quant à l'aspect quantique des échanges d'énergie !

Une révolution des connaissances sur la matière

Planck eut beaucoup de mal à reconnaître les conséquences de ses hypothèses qui conduisaient à admettre que l'énergie ne s'échange pas par quantités continues. Une autre difficulté, d'ordre plus philosophique, venait de l'emploi de la méthode statistique de Boltzmann qui revient à moyenner les propriétés de vastes ensembles sans pouvoir se concentrer sur une entité particulière. Une dichotomie irréductible apparaissait entre les propriétés continues de l'énergie, telles que nous les mesurons à notre échelle, dans la physique classique, et les transferts d'énergie discontinus que nous observons à l'échelle de l'atome. Cette discontinuité contredisait des siècles de pensée et l'ensemble des lois physiques alors connues. À ce sujet Planck ne se trompait pas, sa découverte allait mener à l'abandon de la physique classique dans le domaine microscopique, et nous concevons aisément qu'il n'a pas manqué de s'interroger sur les conséquences qui résultaient d'un simple moyen de calcul *ad hoc*.

Pour la chimie, les conséquences de la théorie quantique naissante vont être considérables car toutes les propriétés connues des atomes et des molécules vont évidemment relever au premier chef de la théorie des quantas. Au tournant du vingtième siècle, celle-ci est encore à naître.



Spectre d'émission du corps noir
en fonction de la température

Une nouvelle physique

En se proposant de résoudre un problème expérimental qui défie tous les physiciens de son temps, Planck introduit la notion de quanta d'énergie qui montre que l'énergie s'échange de manière discontinue. Il s'agit d'une nouveauté radicale qui contredit l'ensemble de la pensée classique pour laquelle, depuis toujours, l'énergie est considérée comme une quantité continue. En dépit de cet aspect révolutionnaire, il ne faut que peu de temps pour que ses idées soient adoptées et qu'une nouvelle physique en découle, à laquelle sera dorénavant accolée l'épithète *quantique*.

Planck reçoit le prix Nobel de physique en 1918, remis seulement en 1919 à cause de la guerre, longtemps après sa découverte initiale, une fois que ses conséquences sont devenues inéluctables et amplement confirmées par l'expérience. Einstein a dit de lui : « C'est un homme à qui il a été donné de doter le monde d'une grande idée créatrice. » La fin de la vie de Planck fut attristée par la montée du nazisme et il abandonna toute fonction officielle en 1938.

Grignard crée une grande méthode de synthèse organique



Victor Grignard



Victor Grignard dans son laboratoire

Victor Grignard (1871-1935), travaillant à sa thèse à l'université de Lyon, sur les conseils de Philippe Barbier, met au point l'utilisation des composés organomagnésiens¹ en synthèse. C'est la première grande méthode de synthèse organique.

Le défi : créer des liaisons carbone-carbone

À la fin du XIX^e siècle, les progrès de la synthèse en chimie organique dépendaient d'un défi : comment créer des liaisons carbone-carbone entre des molécules existantes afin de composer des ensembles de taille supérieure et contrôlée ? La piste du couplage entre une cétone ou un aldéhyde $R_1R_2C=O$ avec un composé halogéné R_3X (où $X = Cl, Br, I$) avait été abordée par différents chimistes, dont Frankland, Saytseff et Reformatsky, qui tous utilisaient un couplage en présence de zinc. Les réactions étaient difficiles à mettre en œuvre et plus encore à contrôler. Philippe Barbier avait mélangé les réactifs en présence de magnésium, mais la réaction qui avait lieu était brutale et incontrôlable. Il propose à son élève, Grignard, de refaire l'expérience en présence d'éther, comme diluant : c'est un succès, la réaction peut être mise au point dans des conditions douces et maîtrisées. En 1900, Grignard publie un article fondateur aux *Comptes rendus de l'Académie des sciences* (vol. 130, p.1322-1324, 1900) : « Sur quelques nouvelles combinaisons organométalliques du magnésium et leur application à des synthèses d'alcools et d'hydrocarbures ». Cette méthode de couplage va devenir l'une des réactions les plus utilisées de toute la synthèse organique (voir le schéma).

1. Les composés organomagnésiens sont constitués par une partie hydrocarbonée liée à un atome de magnésium.

Le succès est instantané, Grignard reçoit le prix Nobel en 1912, en compagnie de Sabatier, mais sans Barbier, à qui il succédera à la tête de l'École supérieure de chimie industrielle de Lyon en 1919.

Une révolution

Les réactifs organométalliques du type $R-CH_2-M$ où M est un métal, sont détruits en présence d'eau (hydrolyse).

L'emploi d'un solvant anhydre, capable de solubiliser ce type de réactif, est donc crucial et la réussite de Grignard est d'avoir utilisé l'éther anhydre, solvant qu'il est facile de purifier des traces d'eau. À la suite de cette découverte, la plupart des synthèses organiques vont être menées dans des solvants organiques inertes et anhydres. Ce procédé standard est universellement employé. Le schéma illustre les grandes étapes d'un couplage entre un halogénure et un dérivé du type aldéhyde ou cétone pour conduire à un alcool via la formation d'une liaison carbone-carbone entre les deux molécules de départ.

Il faut noter qu'aujourd'hui, l'éther anhydre est toujours utilisé comme solvant de ces réactions, mais qu'un autre solvant de même nature, le tétrahydrofuranne (THF) est également très souvent utilisé.



Une révolution silencieuse

La méthode de synthèse mise au point par Grignard va bouleverser la pratique de la chimie organique. En effet, à partir de ce moment, la chimie se dote de méthodes de formation des molécules qui ne se rencontrent pas dans la nature. En effet, les réactions qui ont lieu dans l'ensemble du monde vivant se font en milieu aqueux, à température ambiante. Avec l'introduction des intermédiaires de synthèse organométalliques, nous entrons dans l'ère de la chimie en milieu anhydre. Anhydre car les composés comportant des liaisons carbone-métal seraient détruits par hydrolyse. De plus, les nouvelles réactions doivent souvent être menées à l'abri de l'oxygène, donc de l'air, par suite des risques élevés d'oxydation. Cet ensemble de conditions crée un environnement expérimental radicalement nouveau qui va permettre de développer des méthodes de synthèse qui ne sont pas présentes dans le monde naturel. La chimie s'engage dans une voie qui tend à reproduire les productions de la nature mais par des moyens radicalement différents. Il s'agit d'une révolution !

1902

Marie Curie isole un décigramme de radium



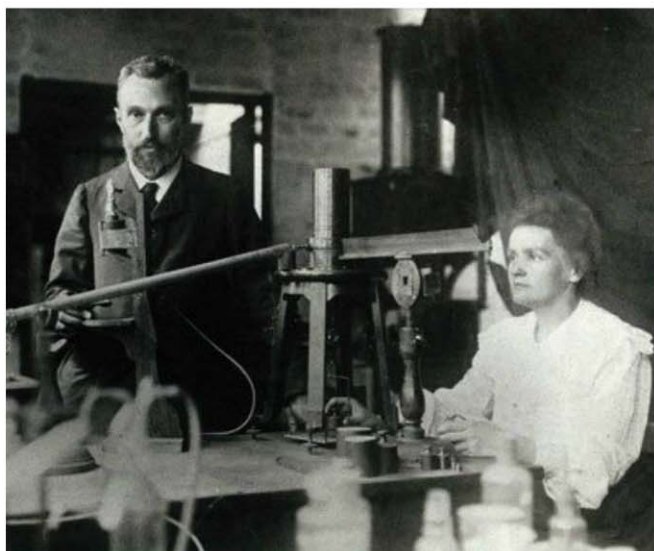
Marie Curie dans son laboratoire, vers 1905

Marie Curie (1867-1934), au cours de sa thèse de doctorat, utilisant l'électromètre de précision construit par son mari Pierre Curie, isole dès 1898 un élément nouveau, le polonium. En 1902, elle réussit à isoler un décigramme de radium.

La carrière difficile d'une femme géniale

Marie Curie n'eut pas uniquement à lutter contre les énormes difficultés techniques propres à la séparation chimique des éléments et à l'étude de la radioactivité, elle fut aussi en butte aux obstacles que certains collègues et une grande partie de l'opinion dressaient devant elle. Ne cumulait-elle pas deux défauts majeurs à leurs yeux : être une femme et, de plus, étrangère ?

Elle épouse Pierre Curie en 1895 et s'installe définitivement à Paris. Elle est l'une des premières femmes à obtenir une licence de physique puis l'agrégation pour l'enseignement des filles, où elle est reçue première en 1896. Elle commence sa thèse de doctorat sur le thème des « rayons » de Becquerel, découverts peu de temps auparavant. Pour mesurer les radiations elle utilise l'électroscope très précis mis au point par son mari. Le travail est titanesque : il s'agit d'isoler les éléments qui, à l'état de traces, sont source de radioactivité, à partir d'environ une tonne de pechblende, minéral d'uranium. Elle parvient à isoler un élément nouveau, le polonium, puis une



Pierre et Marie Curie, en 1898



Marie Curie avec Albert Einstein,
en 1925

faible quantité d'un autre élément très radioactif, le radium, dont elle détermine la masse. Elle reçoit le premier prix Nobel de physique attribué à une femme en 1903, en compagnie de Becquerel et de son mari. Pierre Curie a dû fortement insister pour qu'elle soit ajoutée aux deux hommes précédemment choisis sans elle.

Des suites difficiles

Pierre Curie meurt accidentellement en 1906. En 1911, elle reçoit le prix Nobel de chimie, distinction sans précédent, qu'une très grande partie de la presse passe sous silence. Certains iront même jusqu'à la dissuader d'aller chercher son prix à Stockholm ! Bravant la sottise ambiante, elle s'y rend quand même. Reconnue et admirée par tous les grands physiciens et chimistes de son temps, elle est la seule femme invitée au congrès Solvay en 1911, qui réunit le gratin des véritables fondateurs de la science moderne. Elle continue avec succès son activité, un temps interrompue par la guerre. À partir de 1920, elle apprend qu'elle souffre d'une leucémie, induite par les radiations. Très affaiblie, elle continue de travailler et meurt en 1934 au sanatorium de Sancellemoz à Passy, en Haute-Savoie. Ses cendres et celles de son mari seront transférées au Panthéon en 1995.

Une figure de proue de la condition féminine

C'est sans éclat mais avec constance que Marie Curie s'est attachée à la promotion des femmes dans les métiers scientifiques, la plupart du temps en dépit de l'opposition plus ou moins ouverte de certains collègues et des institutions officielles. Ayant été de très nombreuses fois en butte aux préjugés de son époque, défavorables à la présence de femmes à l'université et dans la recherche, elle s'appliqua toujours, en connaissance de cause, à promouvoir l'enseignement féminin et milita avec succès pour que des places de professeurs et de chercheurs leur soient acquises. Première femme à être nommée en 1906 à la tête d'un laboratoire de recherche, elle y accueillera quarante-cinq femmes jusqu'à sa cessation d'activité, en 1934. Elle a très largement contribué à créer une tradition d'égalité anticipant de loin sur l'évolution de la société dans son ensemble, qui sera beaucoup plus lente.



Marie Curie et sa fille Irène, en 1921

1909

Haber met au point la synthèse catalytique de l'ammoniac



Fritz Haber

Fritz Haber (1868-1934), après de nombreux essais et erreurs, met au point la synthèse de l'ammoniac par un procédé catalytique. Ce succès va révolutionner l'industrie chimique, celle des engrais mais aussi celle des explosifs !

Une percée d'une importance considérable

Au moment où Haber entame ses travaux sur la synthèse de l'ammoniac, la demande en produits azotés se faisait sans cesse plus pressante, dans deux domaines bien distincts. Le premier était l'agriculture qui devait répondre à une population croissante, pour laquelle, en dehors des produits animaux usuels, la seule source massive d'engrais était assurée par l'exploitation des nitrates extraits du guano, au Chili. Le second, qu'il ne faut jamais perdre de vue à cette époque où déjà couvait la Première Guerre mondiale, était le domaine des explosifs où le nitrate d'ammonium était indispensable en très grandes quantités. La seule source accessible de produits aminés¹ était évidemment l'azote de l'air, mais jusqu'alors, aucun procédé de transformation à grande échelle n'était connu.

La synthèse de l'ammoniac par le procédé Haber-Bosch

En 1900, Ostwald a proposé à l'entreprise BASF une méthode de fabrication de l'ammoniac (NH_3) à partir de l'azote, catalysé par le fer, mais les résultats sont faibles et peu reproductibles. En 1904, de nombreux chercheurs s'attachent à ce problème et en 1908, Haber propose à BASF un procédé utilisant un catalyseur à l'osmium. Ce procédé est adopté en 1909 et breveté sous le nom de procédé Haber-Bosch. D'après combats ont lieu entre les industriels allemands afin d'améliorer le procédé. Aidé par tout le potentiel d'ingénieurs de BASF, Haber teste des milliers de catalyseurs possibles pendant près de quatre ans, avant d'aboutir à une réaction catalytique satisfaisante. Le catalyseur retenu est composé de fer en poudre, mélangé à de petites quantités d'alumine et d'oxydes de calcium et de potassium.

La production d'ammoniac bondit de 5 tonnes en 1913 à 30 000 tonnes en 1918. Cela permet à l'Allemagne, privée des nitrates chiliens par le blocus britannique, de fabriquer des munitions pendant les quatre années de la guerre. Depuis, la synthèse de l'ammoniac, toujours par des procédés catalytiques du même type, est devenue essentielle à l'industrie chimique.

1. Les composés aminés ou azotés comportent au moins un atome d'azote lié à un reste hydrocarboné.

Docteur Jekyll et Mister Hyde

L'ambivalence du rôle de l'ammoniac est aisée à comprendre et l'usage qui est fait d'une matière ne dépend que de ceux qui l'utilisent. Il est cependant un aspect de Fritz Haber qui est beaucoup plus sujet à controverse. Dès les débuts de la guerre, il fait partie des patriotes les plus convaincus et, soucieux « de réduire la durée du conflit qui s'éternise », il défend avec beaucoup de conviction l'utilisation des gaz de combat. Avec un très grand nombre de scientifiques allemands, il signe en 1914 le *Manifeste des 93* prônant l'utilisation de tous les moyens pour gagner la guerre. Haber prend alors en main l'utilisation des gaz mortels et le 22 avril 1915, à Langemarck en Belgique, il fait déverser sur les troupes alliées des tonnes de chlore : l'effet est terrifiant !

L'aspect moral de cette action se fait sentir jusqu'au sein de sa famille : son épouse Clara, également chimiste, ne supporte pas la barbarie de son mari et se suicide dans la nuit du premier mai 1915. Cela n'empêchera pas Haber de perfectionner l'usage des gaz en proposant l'utilisation du phosgène, $\text{Cl}_2\text{C}=\text{O}$, et surtout de la redoutable *ypérite*, un gaz atrocement vésicant. Les troupes alliées ne tardent pas à utiliser de leur côté les gaz de combat et profitent du régime des vents dominants.

Un Nobel très contesté

Le prix Nobel fut attribué en 1918 à Haber mais ne fut décerné qu'en 1920. Les Français et les Anglais protestèrent vivement en raison du rôle de Haber pendant la guerre. Haber continuera à être ardent patriote et militariste. Mais, par une ironie de l'histoire, l'arrivée des nazis au pouvoir en 1933 l'écartera de toute position officielle car il est issu d'une famille juive. Exilé en Angleterre en 1934 (le savoir de Haber ne manquait pas d'intérêt...), il mourra de passage à Bâle la même année.

L'ambivalence de l'industrie chimique lourde

La synthèse de l'ammoniac marque la naissance de l'industrie de synthèse chimique lourde. Aujourd'hui les engrais chimiques, pour l'essentiel des nitrates obtenus par réaction de l'acide nitrique avec l'ammoniac, sont devenus indispensables à l'agriculture de masse. Cela n'est pas sans poser des problèmes considérables quant à la pollution des eaux et des nappes phréatiques. La prise de conscience de ces nouveaux enjeux est récente, mais ne peut manquer de devenir centrale dans nos sociétés.

La chimie comme arme de guerre

Haber illustre le poids de l'engagement personnel dans les utilisations militaires de la recherche. Il ne faut cependant pas oublier que des gaz suffocants ont été utilisés des deux côtés dès les débuts de la guerre et que les Britanniques et les Français ont également utilisé des gaz mortels lors de la Première Guerre mondiale, à partir de 1915, avec seulement un faible retard sur les troupes allemandes. C'est d'ailleurs Victor Grignard, le fleuron de la chimie française d'alors, qui, en 1915, mit au point l'utilisation du phosgène, redoutable et mortel.

Bragg père et fils énoncent la loi de diffraction des rayons X



William Laurence Bragg (à gauche) et William Henry Bragg (à droite)

William Henry Bragg (1862-1942) et son fils, William Lawrence Bragg (1890-1971), sont les pionniers de l'étude des structures moléculaires aux rayons X.

Bragg père et fils

Né en Angleterre, W. H. Bragg travaille pendant près de vingt ans en Australie à l'université d'Adélaïde où il rencontre de grands succès. En 1909, il retourne en Angleterre, nommé à l'université de Leeds, où il met au point un diffractomètre de rayons X très précis. Avec son fils, ils travaillent à la théorie de la diffraction et établissent en 1912 la célèbre relation qui porte leur nom. Le fils, W. L. Bragg, dirigera le fameux *Cavendish laboratory* à Cambridge, à partir de 1938. C'est dans cette institution que de brillantes élaborations de structures moléculaires vont s'accumuler, qui culmineront avec les travaux de Crick et Watson sur l'ADN en 1953. Ils reçoivent tous deux le prix Nobel en 1915 pour leur contribution à l'analyse des structures moléculaires.

La relation de Bragg

Elle a été formellement établie par le fils, mais en étroite collaboration avec le père, mathématicien, qui a mis au point le diffractomètre très précis sur lequel ils travaillent. Le principe en est simple. Considérons une face cristalline recevant un faisceau incident de rayon X, sous un angle θ . Le faisceau est réfléchi sous le même angle (schéma). Les maximums d'intensité du faisceau réfléchi sont définis par la relation :

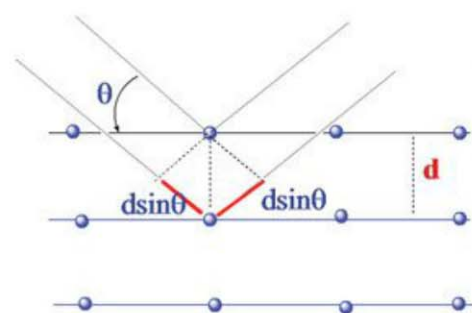
$$2d \sin \theta = n \lambda \quad (\lambda \text{ longueur d'onde de la lumière utilisée})$$

Toutes les couches parallèles d'atomes qui définissent les faces du cristal conduisent à de telles relations et au final on obtient un cliché de diffraction complexe. En analysant les taches de diffraction, il est possible de remonter à la structure spatiale du réseau cristallin, donc à la distance d qui sépare les plans atomiques, et de là aux positions exactes des atomes.

La postérité des Bragg

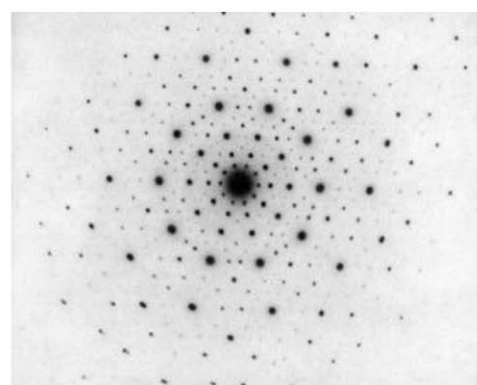
À l'aube du xx^e siècle, à la suite de leurs travaux, il devenait possible de « voir » indirectement les positions moyennes des atomes, ce qui permettait de clore définitivement la question de leur éventuelle existence.

Initialement, l'analyse d'un cliché de rayons X exigeait d'interminables calculs numériques qui prenaient un temps considérable. L'arrivée récente de puissants ordinateurs a considérablement réduit la durée d'élucidation d'une structure. De plus des détecteurs de rayons réfléchis très sensibles permettent aujourd'hui de travailler sur des cristaux de faible taille, ce qui permet d'utiliser cette technique en routine. Parmi les structures les plus complexes, celles des enzymes et des macromolécules biologiques sont de ce fait devenues accessibles et il ne se passe pas de jour sans que de nouvelles données très précises soient publiées.



la différence de chemin optique est : $\delta = 2 d \sin \theta$

Réflexion d'un faisceau incident
par des faces parallèles



Exemple de cliché de diffraction

La diffraction des rayons X permet-elle de voir vraiment les atomes ?

La réponse est non ! Il est seulement possible de déduire leurs positions et leur nature d'après la forme et l'intensité des taches obtenues dans le spectre de diffraction. C'est très différent des images obtenues par un scanner médical où il est possible de voir directement la forme et la position des organes, après *transmission* des rayons émis par une source mobile qui entoure la zone à analyser.

À l'analyse aux rayons X sont venues s'ajouter, dans la seconde moitié du xx^e siècle, le microscope électronique et, vers les années 1980, le microscope à effet tunnel, deux techniques d'une très grande précision, surtout utilisées pour l'étude des surfaces. Grâce à ces perfectionnements, il est enfin possible de « voir » les atomes.

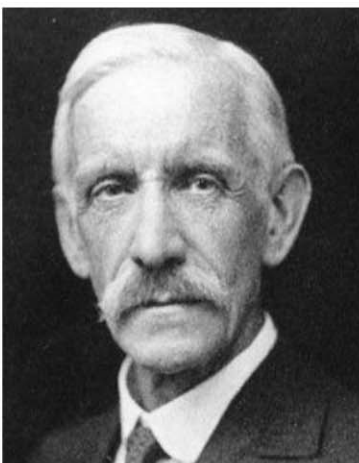
Funk précise le rôle et la nature des vitamines



Kazimierz Funk



Christiaan Eijkman



Kazimierz Funk (1884-1967), poursuivant les travaux de Christiaan Eijkman (1858-1930) et Frederick Gowland Hopkins (1861-1947), crée le mot « vitamine ». En 1912, il isole et identifie la vitamine B1 reconnue auparavant par Suzuki Umetaro.

Une rapide histoire de la découverte des vitamines

Dès les années 1900, de nombreux physiologistes observent que des maladies sont dues à l'alimentation des populations. Il était connu de longue date par les navigateurs que le scorbut survenait en raison de leur alimentation systématique en légumes secs, en totale absence de fruits frais. Le scorbut pouvait être efficacement soigné par des cures de jus de citron. Dès la fin du XIX^e siècle, d'importantes séries d'observations médicales ont été alors entreprises, en particulier en Asie, afin de déterminer la cause d'une grave maladie endémique, le béribéri. Le japonais Suzuki Umetaro a attribué cette maladie à une substance toxique contenue dans l'enveloppe du riz. C. Eijkman, médecin hollandais qui travaille à Java, observe qu'une alimentation en riz trop purifié et lavé conduit au béribéri. De son côté, F. G. Hopkins, travaillant à Londres, émet en 1906 l'hypothèse que l'alimentation contient en faibles quantités des substances indispensables à la bonne marche des organismes animaux et humains. Tous deux obtiendront le prix Nobel de médecine en 1929 pour leurs travaux de pionniers.

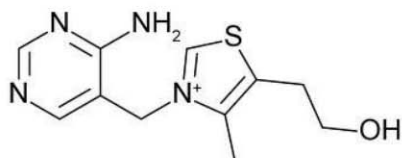
En 1912, K. Funk propose le terme *vitamine* (de *vitale* et *amine*) pour la nouvelle classe de substances indispensables à la bonne marche des organismes. Ce terme est immédiatement adopté par tous les physiologistes et les médecins. À partir de la cuticule du riz (l'enveloppe externe), il isole un composé qu'il nomme *thiamine* et qui est aujourd'hui connu sous le nom de *vitamine B1*. La structure chimique exacte de cette molécule ne sera établie que plus tard, en 1932.

Frederick Gowland Hopkins

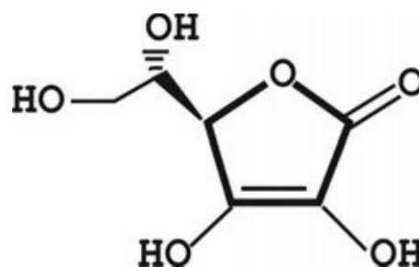
La purification du riz et le bérubéri

Le bérubéri consiste en de nombreux troubles, en particulier digestifs. La cuticule du riz contient en faibles quantités la vitamine B1. Une purification excessive, conduisant au « riz brillant », dissout cette substance hydrosoluble et entraîne de ce fait une carence, spécialement ressentie par des populations dont le riz est l'aliment de base.

La mise en évidence du rôle des vitamines va entraîner de très nombreuses études qui aboutiront rapidement à de multiples découvertes, en particulier celle de la vitamine C qui est sans aucun doute la plus connue des molécules de cette famille.



La molécule de thiamine ou vitamine B1

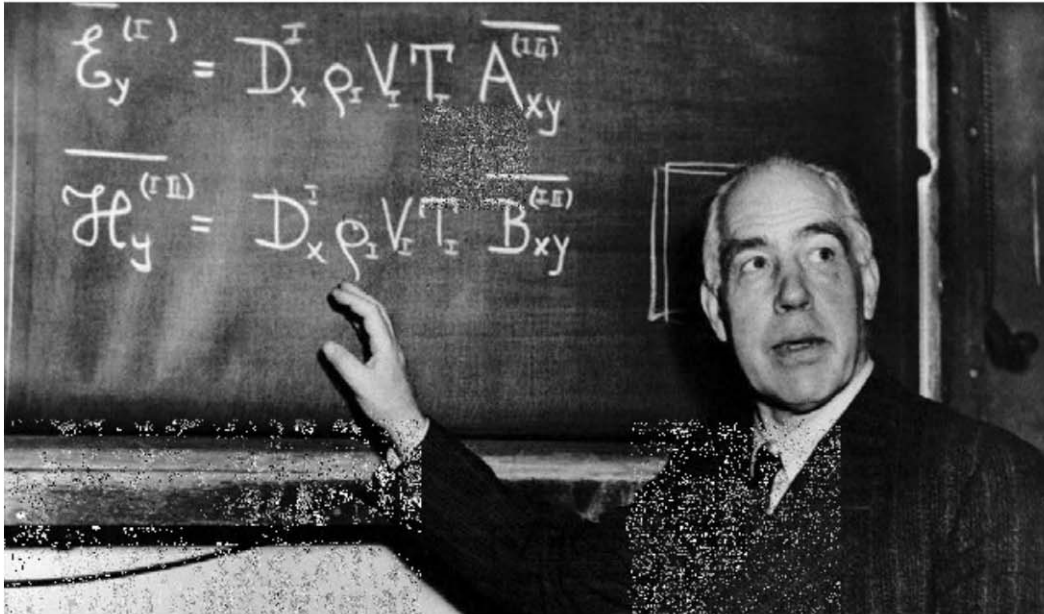


La molécule d'acide ascorbique ou vitamine C

Du bon usage de l'économie dans l'alimentation des poules

Christian Eijkman (1858-19130) fit de longs séjours à Java où le *bérubéri*, mot qui signifie « faiblesse mortelle », sévissait à l'état endémique. Alors qu'il est médecin d'un pénitencier, il dispose d'un poulailler et nourrit ses poules avec les restes de riz blanc qui servent de nourriture de base aux prisonniers, très atteints par la maladie. Il observe que les volatiles souffrent de polynévrite aviaire, avec des symptômes proches du bérubéri. On lui fait alors remarquer qu'il n'est pas digne de nourrir les poules comme les hommes et il achète du riz non traité, nous dirions aujourd'hui du « riz complet ». Il constate que les poules se portent beaucoup mieux ! C'est alors qu'il a l'idée d'une expérience cruciale : il nourrit les poules avec du riz blanc auquel il ajoute du son. Le résultat est probant, les poules ne sont plus malades. Il fait l'hypothèse qu'il existe une toxine dans le riz blanc et que son antidote se trouve dans l'enveloppe. Il mélange alors du son de riz à la nourriture des prisonniers, et le bérubéri régresse de façon spectaculaire ! Un premier pas sur la longue route de la découverte des vitamines vient d'être fait. Cependant Eijkman se trompait en partie : aucune toxine n'est concernée, mais l'alimentation quasi exclusive avec du riz blanc manque d'une substance nécessaire à la vie, ce que Funk appellera plus tard une vitamine, la vitamine B₁ dans ce cas particulier.

Bohr initie le traitement quantique de l'atome



Niels Bohr

Niels Bohr (1885-1962) est une figure centrale de la mécanique quantique. Ses travaux permettent la première rationalisation des propriétés électroniques des atomes.

Les débuts de la mécanique quantique

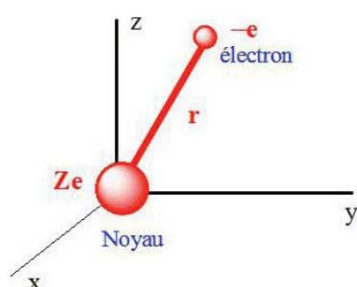
Il ne faut pas perdre de vue que c'est afin de résoudre les énigmes posées par les propriétés électroniques des atomes que les fondateurs de la mécanique quantique unirent leurs efforts. Par étapes, ils parvinrent rapidement à bâtir une théorie radicalement nouvelle. Nous n'évoquerons qu'une brève partie de cette entreprise.

Pour décrire les propriétés d'un électron orbitant autour d'un noyau central (voir la figure), Bohr utilise un mélange de mécanique classique et d'aspects quantiques développés auparavant par Planck. Il parvient en 1913 à proposer un modèle simple où l'énergie d'un niveau électronique quantifié est de la forme $E(n) = - \text{Constante} / n^2$ où $n = 1, 2, 3 \dots$. Chaque nombre quantique $1, 2, \dots, n$ définit une *orbitale atomique*.

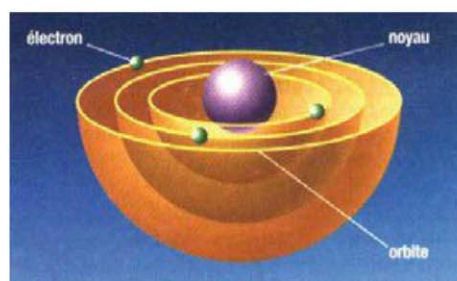
C'est la base du fameux modèle planétaire de l'atome qui sera amélioré par la suite, grâce aux travaux de Louis de Broglie et d'Erwin Schrödinger. Bohr obtient le prix Nobel en 1922.

La classification périodique revisitée

Sur la base du modèle quantique de Bohr, de très nombreuses améliorations vont être rapidement apportées qui vont rendre possible de classer les niveaux d'énergie de l'atome en couches dépendant d'un nombre entier, puis de ranger les électrons dans les orbitales ainsi obtenues (principe de construction). Cette construction, basée sur un nombre croissant d'électrons, permet de justifier l'ensemble des propriétés des éléments de la table de Mendeleïev. Ce succès sans précédent, très vite confirmé et corroboré par l'expérience, va définitivement consacrer le succès de la mécanique quantique : nous entrons dans l'ère contemporaine des sciences de la matière.



Le modèle mathématique de Bohr



Une vision conventionnelle
des orbitales atomiques

Un siècle de querelle quantique !

La première rencontre de Bohr et Einstein a lieu en 1927 au congrès Solvay où sont présents tous les plus grands physiciens. Très tôt apparaît une différence à la fois méthodologique et philosophique entre deux groupes. Le premier groupe se range aux vues de Bohr qui considère que la mécanique quantique forme un tout complet et que l'indéterminisme qui en résulte à l'échelle microscopique fait partie de la nature, « c'est ainsi, pas autrement », pourrait-on dire pour simplifier. Le second groupe considère avec Einstein que les résultats probabilistes de la mécanique quantique résultent du fait que



Niels Bohr (à gauche) et Albert Einstein

la théorie n'est pas complète et doit être améliorée. Einstein, de par sa formation philosophique et culturelle, n'accepte pas qu'une théorie puisse conduire à des résultats intrinsèquement indéterministes. Il préférera s'éloigner des développements de la théorie quantique, tandis que Bohr continuera d'approfondir la voie qu'il défend. Cette opposition est illustrée par un fameux échange de propos, Einstein disant à Bohr : « mais enfin, Dieu ne joue pas aux dés ! ». Cette expression est devenue célèbre. On oublie la réponse de Bohr : « qui êtes-vous, Einstein, pour dire à Dieu ce qu'il doit faire ! ». La fameuse querelle n'a plus cours aujourd'hui : le point de vue de Bohr l'a emporté.

Lewis invente la liaison chimique pédagogique



Gilbert Newton Lewis dans son laboratoire

Gilbert Newton Lewis (1875-1946) est peut-être, avec Mendeleïev, un des chimistes les plus cités pour les aspects pédagogiques de sa description de la liaison chimique entre les atomes.

Un succès basé sur deux règles simples

Le succès durable de la description de la liaison chimique par Lewis illustre le rôle éminent de la pédagogie dans les progrès de la chimie. À proprement parler, Lewis n'a pas fait de découverte théorique fondamentale, mais il a rationalisé l'écriture des formules chimiques en réunissant deux corps de doctrines : la

connaissance des structures chimiques et la théorie électronique qui s'appuyait sur les progrès de la mécanique quantique naissante. En partant du constat expérimental déjà connu que les atomes des deux premières lignes de la classification tendent à s'entourer d'un nombre de partenaires, et donc de liaisons, dépendant de leur place sur la ligne, il en déduit une loi fondamentale qu'il propose à partir de 1916 : « toute liaison entre deux atomes résulte de la mise en commun de deux électrons ». Lewis va améliorer et généraliser sa description initiale pour aboutir à une formulation très générale, universellement adoptée et dont l'efficacité a été confirmée par près d'un siècle de résultats.

Une règle de base : l'octet

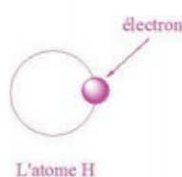
Prenons un atome quelconque de la première ligne de la classification périodique. Chaque atome porte un nombre d'électrons susceptibles de conduire à des liaisons dépendant de sa place sur la ligne (voir la figure). En prenant ce nombre et le nombre d'électrons apportés par les partenaires de l'atome, on ne peut dépasser huit : c'est la *règle de l'octet*. Ainsi, le bore, B, est trivalent, il peut former trois liaisons B-H par exemple. Il n'est alors entouré que de six électrons, il lui manque deux électrons pour arriver à huit, c'est un *acide de Lewis*. Le carbone peut former quatre liaisons, comme dans le méthane CH_4 , il est alors entouré de huit



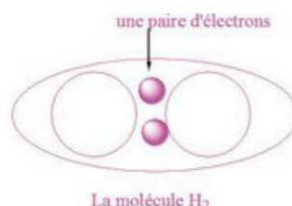
Notation de Lewis pour les deux premières lignes de la classification périodique

électrons. L'azote avec cinq électrons ne peut former que trois liaisons, comportant six électrons en tout, pour arriver à l'octet, il lui reste une paire d'électrons, appelée *paire libre* (marquée par un trait d'union sur le schéma) : c'est une *base de Lewis*.

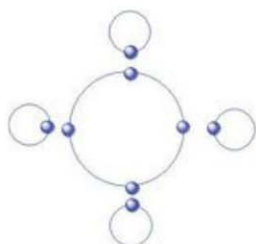
La théorie de Lewis constitue l'une des toutes premières bases de l'enseignement de la chimie. Bien sûr, on lui connaît des exceptions, c'est-à-dire des structures ne pouvant pas être correctement décrites selon les critères du décompte électronique et la règle de l'octet, mais ils n'infirmen en rien la règle générale et constituent avant tout d'excellents exercices de compréhension pour les étudiants.



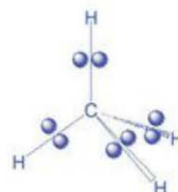
L'atome H



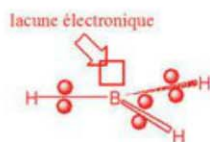
La molécule H₂



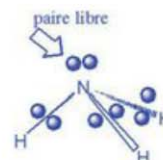
Le carbone + quatre hydrogènes



La molécule de méthane



La molécule BH₃, acide de Lewis



La molécule NH₃, base de Lewis

La liaison selon Lewis : un véritable paradigme

La description des différents types de liaisons par Lewis constitue l'un des fondements de l'enseignement de la chimie et la base des discussions menées entre les chimistes. Cet apport, essentiellement pédagogique, constitue un véritable paradigme. Son succès continue de masquer la valeur du reste de ses travaux. En effet, de 1912 à sa mort, Lewis, professeur à l'université de Berkeley en Californie, publia de nombreux travaux de grande importance. En particulier, c'est lui qui donna le nom de *photon* au quantum d'énergie lumineuse. Il fut également le premier à isoler l'eau lourde, D₂O. Mais, en dépit de ces succès, il reste pour tout chimiste le père de la description qualitative la plus simple et la plus efficace de toute forme de liaison entre deux atomes.

Haberlandt invente la contraception hormonale



Ludwig Haberlandt

Ludwig Haberlandt (1885-1932) est un médecin considéré comme l'initiateur de la contraception hormonale. Ses travaux couronnés de succès, mais radicalement combattus, ne furent repris qu'en 1970 !

Les travaux d'Haberlandt sur le lapin

Alors qu'il était professeur de physiologie à Innsbruck, Haberlandt s'intéresse dès 1919 aux problèmes liés à la fécondité et, plus précisément, à la contraception. Travaillant sur des lapines, il transplante les ovaires d'une femelle gravide sur une femelle non gravide et observe qu'elle est, pour un temps, stérile. En 1921, il démontre que cet effet est induit par des substances du même type que celles décrites en 1902 par William Bayliss et Ernest Starling qui leur ont donné le nom générique d'*hormones* (du grec *hormaïen* : exciter) en 1905. Il était connu de longue date qu'une femelle gravide n'est

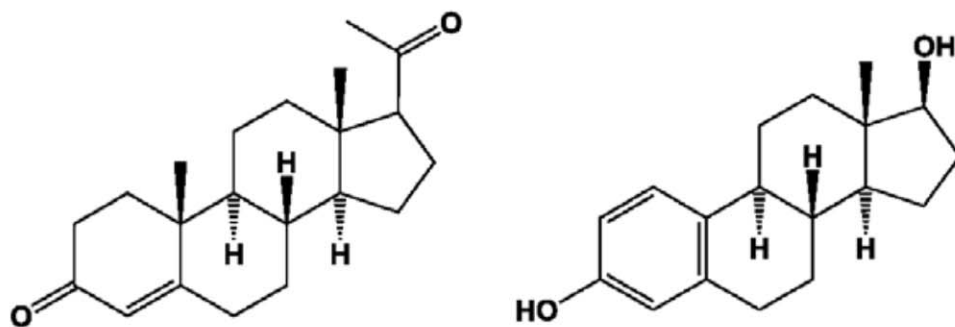
plus fécondable : en transplantant ses sécrétions ovariennes, la femelle réceptrice devenait également stérile, tant que le composé reçu restait en quantité suffisante.

À la suite de ces travaux, Haberlandt produisit une préparation hormonale, l'*infecudine*, produite par une société pharmaceutique hongroise. Il rassembla l'ensemble de ses travaux dans un ouvrage qu'il publia en 1931, un an avant sa mort. Il y écrivit : « En théorie, un des plus grands succès de l'esprit humain consisterait à faire de la contraception un acte volontaire et délibéré. » Cette prise de position occasionna des débats très violents qui contribuèrent à le pousser au suicide en 1932. Ses travaux sur la contraception allaient rester sous le boisseau jusqu'en 1970, date à laquelle ils furent repris et amplifiés. Par contre, indépendamment de Haberlandt, l'étude des hormones animales et végétales fut poursuivie jusqu'à nos jours.

Les développements de la chimie des hormones

La chimie et la biochimie des hormones, qui sont aujourd'hui très importantes en biologie et en chimie de synthèse, doivent peu à Haberlandt. Il eut toutefois le mérite de poser un problème qui allait devenir central dans la vie de nos sociétés : celui de la contraception. La société de son époque commençait à questionner

le rôle que pouvaient jouer les découvertes scientifiques dans l'évolution globale de l'humanité. Déjà, l'utilisation des gaz de combat lors de la Première Guerre avait battu en brèche le mythe du progrès générateur de bien-être par définition. Les travaux de Haberlandt, avec un demi-siècle d'avance, amenaient à nous interroger sur la façon dont nous interférons avec la vie elle-même. Ces interrogations font aujourd'hui partie de notre quotidien.



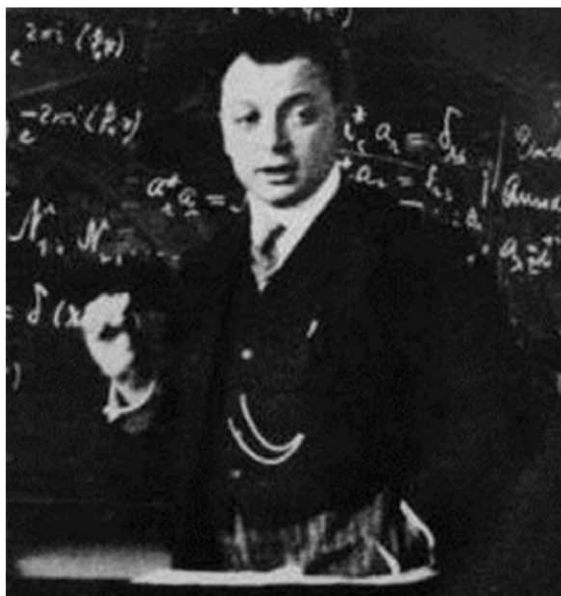
Deux hormones sexuelles : Progestérone (à gauche) et Œstradiol (à droite)

La fin de l'humanisme ?

Haberlandt était un idéaliste qui pensait améliorer le sort de l'humanité en lui permettant de maîtriser l'apparition de la vie par le contrôle des naissances. Il mourut très controversé, au moment où s'esquissaient les débuts du nazisme qui allaient rapidement et durablement éloigner son pays, l'Autriche, de toute idée d'humanisme. Sa mort tragique est contemporaine de la disparition d'une forme classique d'humanisme scientifique qui sera supplantée pendant de longues années par une pratique de la science au service exclusif de la guerre. Paradoxalement, certaines découvertes bénéfiques en résulteront, par exemple les premiers antibiotiques. Mais les progrès des méthodes de destruction massive et la mise au point des armes nucléaires contribueront à faire de la science, dans son ensemble, une menace plutôt qu'un facteur de progrès, dans l'esprit de beaucoup de nos contemporains.

1925

Pauli postule les propriétés du spin électronique



Wolfgang Pauli

Wolfgang Ernest Pauli (1900-1958) est l'un des pères de la mécanique quantique. Son « principe d'exclusion » appliqué aux électrons a permis de rationaliser la construction de la table de Mendeleïev à partir de la seule mécanique quantique.

Un axiome qui vient couronner la construction de la mécanique quantique

Après l'obtention de son doctorat à Göttingen, il travaille aux côtés de Bohr à Copenhague, en 1922 et 1923. En 1924, il découvre le spin électronique du noyau atomique. Ce spin est un moment magnétique attaché à la charge en rotation. C'est en 1925 qu'il propose l'existence d'un spin attaché à l'électron et décrit les propriétés mathématiques associées. Il formule alors son « postulat d'exclusion » qui vient compléter la théorie quantique et d'une certaine façon terminer son élaboration.

Tentons d'en donner une image très simplifiée. Les particules sont de deux sortes et l'on distingue les bosons, dont le plus connu est le photon lumineux, les fermions comme le proton et l'électron. Le principe d'exclusion de Pauli stipule que « deux fermions ne peuvent se trouver dans le même état quantique ».

Le cas de l'électron

En présence d'un champ magnétique externe, le spin électronique, moment magnétique attaché à l'électron, possède deux valeurs, que nous noterons $\uparrow$ s'il est aligné avec le champ ou $\downarrow$ s'il lui est antiparallèle (nous pourrions aussi bien prendre + et -, en unités arbitraires, évidemment). Le principe d'exclusion stipule qu'une orbitale atomique, comme celles calculées par le modèle de Bohr, ne peut contenir que deux électrons, ayant nécessairement des spins opposés, formant une paire du type $\uparrow\downarrow$. À l'aide de cette restriction, il devient possible de construire l'ensemble de la classification périodique en classant, pour chaque élément, ses électrons par paires dans les orbitales atomiques d'énergie

croissante. Cette démarche, appelée principe de construction, constitue un succès inégalé pour la théorie quantique qui atteint alors sa forme définitive.

Le principe d'exclusion et la liaison chimique

Le principe de Pauli vient confirmer et compléter la théorie qualitative de Lewis : chaque liaison simple entre deux atomes est composée par deux électrons et deux seulement, possédant des spins opposés. À partir de 1925, avec la description quantique complète des propriétés électroniques, la chimie perdait son caractère de science empirique pour acquérir le statut mathématique de la physique théorique. Certains théoriciens de la physique quantique allèrent même jusqu'à dire que, désormais, la chimie devenait une simple affaire de calcul. C'était une tentative d'annexion un peu naïve, l'avenir allait évidemment le prouver, ce qui n'enlève rien à l'apport décisif de la théorie quantique à la chimie dans son ensemble.



Deux fondateurs de la mécanique quantique :
Heisenberg et Pauli

Un disciple de Jung, néanmoins pince-sans-rire

À côté de ses travaux scientifiques, dont l'importance n'est plus à souligner, Pauli s'est beaucoup intéressé à la psychologie fondamentale. Enclin à l'alcoolisme, il consulte en 1931 Carl Gustav Jung. Une longue amitié naît qui va donner naissance à une collaboration très active. En 1952, ils publient avec d'autres collègues physiciens, M. Fierz et P. Jordan, *L'Interprétation de la Nature et la Psyché*. Pauli et Jung souhaitaient établir un pont entre les phénomènes psychologiques et les grands principes de la physique quantique. Ils publient également en 1952 *La Synchronicité comme principe de connexions a-causales*. Le lien entre psyché et matière qu'ils préconisaient, conduisant éventuellement à l'action à distance, fut très critiqué et continue de l'être, au point que de nombreux scientifiques contemporains considèrent ces travaux comme une « déviation » voire des élucubrations. Pauli n'en possédait pas moins un sens certain de l'humour et les anecdotes sur ce sujet sont innombrables. Par exemple, à la fin d'une conférence, devant un tableau qu'il venait de bourrer d'équations, il s'adressa au public en disant : « Et ce n'est même pas faux ! »

Hückel propose une théorie quantique des molécules insaturées



Erich Hückel

Erich Hückel (1896-1980) élabore, sur des bases quantiques, une théorie qualitative aisément applicable aux molécules insaturées.

Les molécules insaturées jouent un rôle central en chimie

Hückel a très largement contribué à familiariser les chimistes avec les concepts de la mécanique quantique, en proposant une méthode de description des propriétés des molécules insaturées. La base conceptuelle de ses travaux repose sur une base expérimentale très solide : la séparation de différents types de liaison en fonction de leurs propriétés énergétiques. Il est bien établi que les molécules comportant des doubles ou triples liaisons entre les atomes constituants sont particulièrement réactives. À titre d'illustration, considérons le prototype le plus simple, l'éthylène $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$. Il comporte quatre liaisons CH et une liaison CC, en bleu dans le schéma 1, que Hückel appelle « liaisons σ ». Ces liaisons sont dirigées selon les lignes qui joignent les atomes. Elles sont très stables et ne sont pratiquement pas affectées lors d'une réaction. Pour respecter la tétravalence du carbone, nous devons ajouter une double liaison entre les atomes de carbone, cette dernière étant nommée « liaison π » (en rouge). Chaque liaison est formée par l'union de deux électrons de chaque constituant, selon le schéma de Lewis. Le grand mérite de Hückel consiste à partir de ce fait établi pour traiter la liaison π indépendamment de l'ensemble de type σ .

Le traitement quantique des liaisons π selon Hückel

Prenons le cas de l'éthylène, la liaison de type π est constituée par une combinaison linéaire des composants atomiques des partenaires. Sur chaque atome isolé, nous avons une orbitale atomique (OA) de type 2p, d'énergie α . Les deux OA interagissent dans l'espace via un terme de couplage β , selon le schéma 2. En les combinant, nous obtenons deux orbitales moléculaires (OM), d'énergies relatives $\alpha + \beta$ et $\alpha - \beta$. Ce type de construction très simple se généralise aisément au cas de systèmes de plus grande taille. La résolution des équations conduisant aux

solutions ne pose pas de problème mais requiert l'aide d'un ordinateur au-delà de trois ou quatre composants. Cette difficulté a très longtemps limité la portée des travaux de Hückel. C'est devenu aujourd'hui un exercice élémentaire qui joue un rôle important dans l'acquisition des bases théoriques de la chimie.

Exemples de systèmes insaturés conjugués

Les molécules conjuguées comportant plusieurs doubles liaisons enchainées jouent un très grand rôle en chimie ; elles sont très utilisées en synthèse, que ce soit au laboratoire ou dans l'industrie. La théorie de Hückel permet de décrire de façon qualitative les principales propriétés des systèmes π formés par les doubles liaisons, sans avoir à mener des calculs quantiques complexes.

Notion d'aromaticité

Les travaux de Hückel permettent de justifier aisément une découverte expérimentale ancienne : les composés insaturés *cycliques* tels que le benzène ou le naphthalène, sont d'une très grande inertie en présence de la plupart des réactifs connus. Ce phénomène, qui est observé empiriquement pour les systèmes π comportant $4N + 2$ électrons porte le nom d'*aromaticité*.

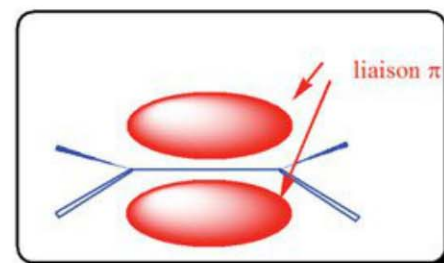
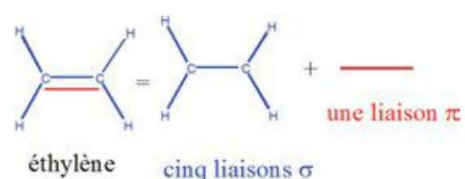


Schéma 1 : la liaison σ

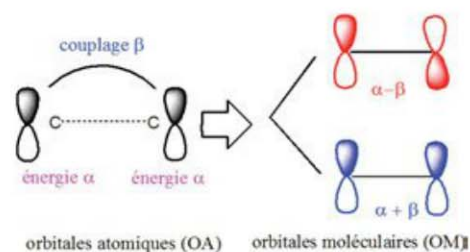
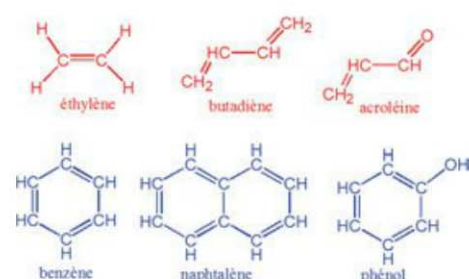


Schéma 2 : l'interaction



Une formule magique : $4N+2$

Les travaux de Hückel sont toujours d'actualité, non pour leur contenu très empirique mais pour des raisons pédagogiques. En proposant une approche très simplifiée de l'étude des molécules insaturées, il a beaucoup contribué à rapprocher les chimistes de la théorie quantique. La « méthode de Hückel » constitue depuis son époque le premier pas vers la mécanique quantique des étudiants en chimie et sa valeur pédagogique reste intacte. Un résultat qualitatif de ses travaux continue d'intriguer l'ensemble des chimistes : l'étonnante stabilité des systèmes insaturés mettant en jeu $4N+2$ électrons (composés *aromatiques*) comparés à ceux qui n'en mettent en jeu que $4N$ (*antiaromatiques*). Cette « règle d'aromaticité » est corroborée par des faits innombrables mais sa justification exacte continue de poser des problèmes aux théoriciens. Il convient de remarquer qu'en son temps Hückel ne disposait que d'une règle à calcul, ce qui montre que ses résultats théoriques ont une base qui reste à l'épreuve du temps.

Astbury décrit l'hélice α des protéines



William Astbury

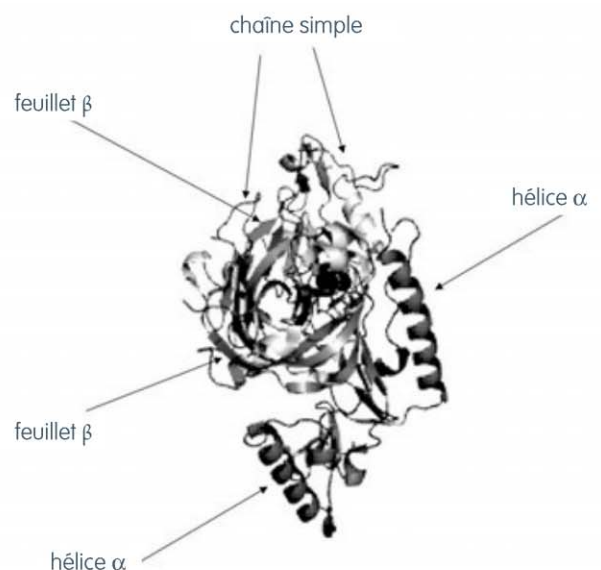
William Astbury (1898-1961) a effectué le premier pas sur le chemin de la structure des protéines. En caractérisant une structure de base, l'hélice α , il ouvre la voie à la découverte de la structure tridimensionnelle des protéines et à celle de la double hélice de l'ADN, molécule support de l'hérédité.

La structure des protéines du vivant

Astbury s'attaque à un problème fondamental : déterminer la structure géométrique des protéines dont on commence par ailleurs à connaître la composition. À l'aide des rayons X, il explore la kératine, principal constituant de la laine. Ses travaux débouchent sur la mise en évidence de l'un des deux grands types de sous-structures régulières auxquelles il donne le nom d'hélice α . Toutefois, Astbury n'a pas donné la structure exacte de l'hélice α . Il faudra attendre les travaux définitifs de L. Pauling et R. B. Corey en 1951 pour que le problème soit enfin résolu. La découverte d'Astbury constitue le premier pas sur une très longue route qui va conduire à la connaissance exacte de la structure des protéines. À leur tour, les résultats de Pauling et Corey vont inspirer les travaux de Crick, Watson et Franklin sur la double hélice de l'ADN, dans le domaine des acides nucléiques.

Le rôle des liaisons hydrogène

Les protéines sont constituées par des longues chaînes d'acides aminés liés par des liaisons du type amide : $R-CO-NH-R'$. Pour une protéine donnée, cet enchaînement forme ce qu'on appelle sa structure primaire, qui correspond à sa formule chimique. La forme spatiale de la protéine (structure secondaire), qui doit être à la fois souple et permanente est assurée par des repliements de la chaîne sur elle-même, stabilisés par des liaisons hydrogène qui s'établissent dans l'espace entre le groupe NH d'un motif et le groupe C=O d'un



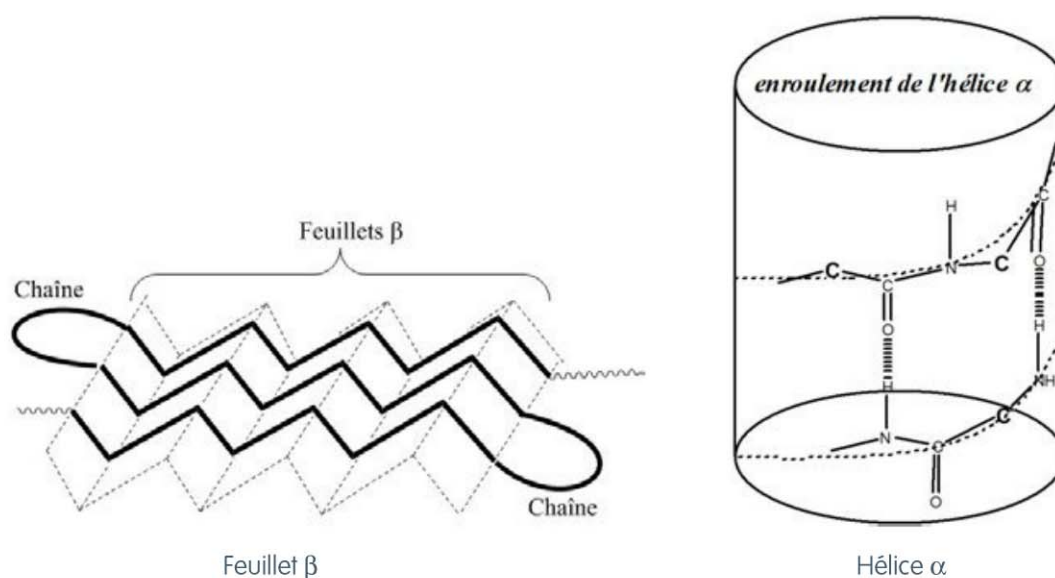
Protéine

autre (voir le schéma de droite). De telles liaisons assurent également la stabilité de la double hélice de l'ADN. Il est maintenant connu que la chaîne peptidique forme deux grands types de sous-structures, le feuillet β et l'hélice α , comme montré ci-après dans la structure d'une protéine typique.

Feuillet β et hélice α

Il est intéressant de décrire très qualitativement la nature de ces deux structures que l'on retrouve dans tous les peptides et enzymes. Les deux schémas suivants montrent comment la chaîne peptidique peut se replier sur elle-même et conduire à des formes stables, liées à travers l'espace par des liaisons hydrogène.

Les feuillets β et les chaînes α sont reliés par des liaisons hydrogène qui sont de véritables fils de liaison entre sous-structures.



Un précurseur peu connu

Les travaux d'Astbury sur la structure des protéines constituent les premiers pas vers l'élucidation des formes régulières présentes dans tout le vivant. Ses travaux ont inspiré un très grand nombre d'études. Il est toutefois beaucoup moins connu que c'est Pauling qui précisera ses résultats en présentant des modèles moléculaires convaincants. Les travaux d'Astbury, mettant en évidence des structures régulières périodiques, inspirèrent les premières approches de la structure de l'ADN effectuées par M. Wilkins et R. Franklin, dont les résultats ouvrirent la voie à F. Crick et J. D. Watson. Bien qu'il soit resté très éloigné de ces résultats fondamentaux, Astbury n'en a pas moins effectué les premières approches méthodologiques dans un domaine qui va se développer considérablement, la biochimie.

1935

Carothers et son équipe synthétisent le nylon



Wallace Hume Carothers

Wallace Hume Carothers (1896-1937) dirige chez Dupont de Nemours (USA) une équipe chargée de fabriquer des polymères de grande masse moléculaire. Après de nombreux essais, ce laboratoire met au point les premiers polyamides.

Un pont entre le vivant et le monde des polymères

Après de très nombreux essais effectués dans les laboratoires industriels de la firme américaine Dupont de Nemours, Carothers et son équipe mettent au point en 1935 la synthèse d'un nouveau type de matériau polymère : un polyamide qu'ils appellent *nylon*. C'est le premier pas d'une véritable révolution industrielle et sociale. Afin d'en comprendre les grandes lignes, quelques précisions d'ordre chimique sont nécessaires. L'élimination d'une molécule d'eau entre une amine R_1-NH_2 et un acide R_2-COOH conduisant à un amide $R_1-NH-CO-R_2$ était connue depuis très longtemps. Cette réaction est l'une des clefs de la vie puisqu'elle permet la formation des peptides et polypeptides tels que les enzymes, dont nous sommes en grande partie composés.

Des fibres nouvelles

L'originalité de la méthode mise au point par Carothers consiste à composer un polymère du type polyamide en condensant un diacide et une diamine, selon le schéma 1. Les deux partenaires peuvent réagir à chaque extrémité et conduire dans des conditions contrôlées à de longues fibres très résistantes, analogues à des cheveux, qui peuvent ensuite être tressées.



Paire de bas en nylon et corde de nylon

Il est alors possible d'obtenir des matériaux très résistants et pratiquement imputrescibles, tels que des cordes ou des tissus très légers. Parmi les innombrables applications du nylon, la mise sur le marché des « bas nylon », peu après la Seconde Guerre mondiale, a produit une révolution dans la mode dont les effets sont toujours visibles. Depuis, de nombreuses variantes de fibres du type polyamide ont été mises au point, comme le Kevlar.

Malheureusement, le succès de Carothers et les retentissements de sa découverte n'ont pas suffi à venir à bout de sa dépression chronique. Juste après s'être marié (en 1936), il se suicide (en 1937) en avalant du cyanure dilué dans du jus de citron : c'est sans appel !

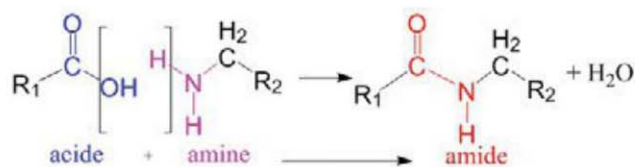


Schéma 1 : synthèse du nylon

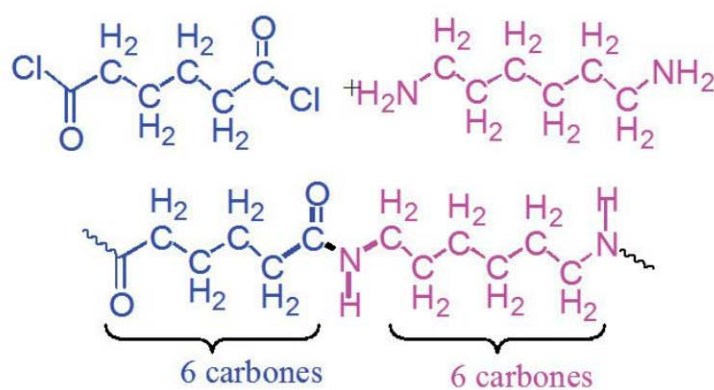


Schéma 2 : liaison amide ou peptide

Le bas nylon du pauvre

Les premiers bas en nylon sont mis en vente aux USA en 1940, à l'aide d'une très habile publicité relayée par les stars qui les mettaient généreusement en évidence. Les États-Unis entrant en guerre, le nylon est utilisé à la confection des tentes et surtout des parachutes. Les Américaines vendent même leurs précieux bas aux enchères pour soutenir l'effort de guerre. Il devient donc difficile d'en porter ostensiblement. Le génie humain vient à bout de tous les défis : beaucoup de femmes teignent alors leurs jambes, en utilisant des produits peu toxiques, tels le brou de noix ou même la teinture d'iode (un excellent antibiotique). Pour marquer la célèbre couture qui faisait tout le charme de ces nouveautés : un trait de crayon gras, bien appuyé ! Les bas en nylon furent évidemment la révélation que les GI's apportèrent dans leurs bagages à la Libération. Un trafic s'établit bien vite et, pour lot de consolation, celles qui n'avaient pas de quoi se les payer utilisèrent la même solution que les femmes américaines : colorant et crayon. Les premiers bas en nylon étaient très fragiles et « filaient » aisément : une petite industrie du « remaillage de bas » fleurit alors. Vint ensuite l'ère des bas sans couture, solides, mais comme disait Kipling, ceci est une autre histoire...

Ružička : des arômes, du caoutchouc et des hormones



Lavoslav Ružička

En 1939, le chimiste Lavoslav Ružička (1887-1976) reçoit le prix Nobel pour l'ensemble de ses travaux sur les substances naturelles appelées « terpènes » qui constituent une famille que l'on retrouve sous des aspects très variés dans tous les règnes de la nature.

Le nom de Ružička est associé à ses travaux de pionnier sur les terpènes. Ces derniers constituent une très vaste famille de composés naturels, bâtis à partir d'un motif unique : l'isoprène. On les trouve aussi bien dans le règne végétal qu'animal. Au départ, il étudie la chimie des essences naturelles en association avec des firmes industrielles.

Devenu professeur à l'École polytechnique fédérale de Zurich, il crée un laboratoire qui va marquer l'histoire de la chimie organique. L'étude des arômes et parfums issus des fruits et des fleurs le conduit à établir leur étroite parenté avec les hormones végétales et animales, ainsi qu'avec un très grand nombre de produits naturels tels le carotène, la vitamine A et le caoutchouc. À la fin de sa carrière il énonce la « règle de l'isoprène biogénétique » : tous les terpènes sont constitués par les enchaînements variés d'un motif de base unique, l'isoprène. Ils sont classés selon leur degré de condensation :

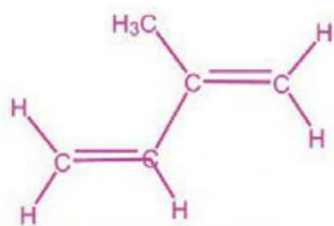
classe	nombre d'isoprènes	nombre de carbones	exemples
monoterpènes	2	10	menthol, camphre, pinène
sesquiterpènes	3	15	farnésol (tilleul, muguet)
diterpènes	4	20	vitamines A, E, K
triterpènes	6	30	squalène, stéroïdes, vitamine D

Un paradoxe : dans tous ces composés, l'isoprène à l'état libre n'apparaît jamais !

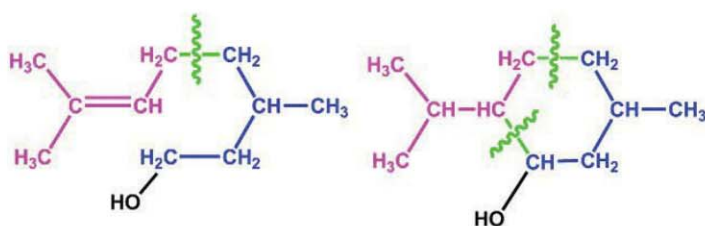
Ce dernier est un hydrocarbure insaturé produit en grande quantité par l'hévéa, source du caoutchouc naturel qui est un polymère de l'isoprène. Les autres terpènes procèdent de processus de biosynthèse ayant lieu dans les organismes vivants, plantes ou animaux. Le précurseur commun est l'acide acétique, $\text{CH}_3\text{-COOH}$, diversement métabolisé.

Les monoterpènes sont rencontrés dans les plantes qui fournissent la plupart des arômes alimentaires et les parfums. Les deux composés représentés sur le dessin suivant montrent qu'avec des modifications structurales, les propriétés ressenties – odeur, saveur – varient beaucoup. Les deux motifs isopréniques, de couleurs différentes, sont séparés par un ou deux traits ondulés.

Il en va de même pour les hormones animales (triterpènes) dont les fonctions dépendent de variations structurales de faible amplitude.



Isoprène



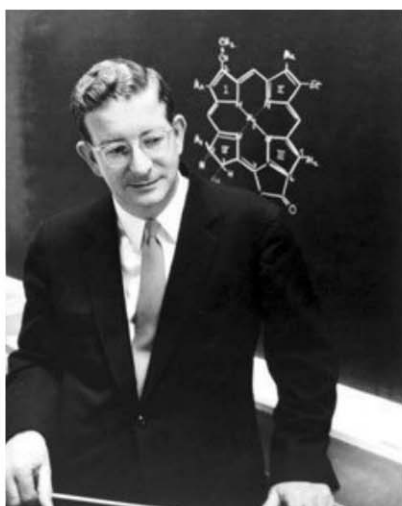
Citronellol (rose) et menthol (menthe)



Un inlassable pionnier

La grande famille des terpènes nous permet de constater des analogies frappantes entre les différents règnes naturels. Par exemple, les hormones humaines sont très voisines des hormones végétales. Le carotène est un cousin éloigné du caoutchouc. Le squalène, précurseur de nos hormones, se trouve dans le foie des squales et aussi dans le nôtre. Ces apports de la chimie moléculaire révèlent une unité de structures et de composés dans l'ensemble du vivant et constituent un apport décisif à la théorie de l'évolution. Les travaux de Ružička, devenus classiques, constituent une étape fondatrice dans le très vaste domaine de la chimie des produits naturels.

Woodward synthétise des molécules naturelles



Woodward expliquant la synthèse de la vitamine B12

Robert Burns Woodward (1917-1979) est l'un des plus brillants chimistes du xx^e siècle. Avec ses travaux, la synthèse des molécules naturelles aborde un véritable âge d'or.

Les défis de la synthèse totale

À partir des années 1940, la chimie organique connaît un essor sans précédent, au point de dominer rapidement l'ensemble de la discipline. La maîtrise des techniques et la mise au point rapide de nouvelles méthodes de synthèse permettent de répondre aux innombrables défis posés par la synthèse des molécules naturelles. Le but est double. Il s'agit d'abord de montrer que les chimistes sont capables de reproduire, voire de dépasser, les réalisations de la nature. La mise au point de synthèses « totales », c'est-à-dire à partir de composés aisément disponibles par ailleurs, répond aussi au besoin de maîtriser et mettre au point de nouvelles méthodes expérimentales en fonction des difficultés rencontrées. Il devient ainsi possible de fabriquer de nouvelles molécules en partant des produits intermédiaires mis au point lors de ces synthèses, ce qui est l'un des objectifs majeurs de la recherche pharmaceutique en nouvelles molécules. Ces deux aspects constituent de nos jours les grands thèmes de la chimie de synthèse qui s'est considérablement diversifiée au fil des années.

La synthèse totale de la quinine

Dès l'âge de vingt-quatre ans, Woodward est nommé dans l'équipe des enseignants de l'université de Harvard où il deviendra professeur en 1950. Il dirige ses recherches vers la synthèse de molécules complexes isolées à partir de produits naturels. En 1944, il réalise avec W. von Doering la synthèse de la quinine en résolvant de très grandes difficultés pratiques. Ce succès est suivi par d'autres de même importance. En 1951 il met au point la synthèse du cholestérol et de la cortisone. En 1954, il parvient à synthétiser la strychnine, molécule ayant une structure spatiale très complexe, en utilisant de nouvelles méthodes qu'il met au point à mesure que des défis nouveaux se présentent. En 1960, il entame une collaboration très fructueuse avec l'équipe de A. Eschenmoser à Zurich et les deux équipes conjuguent leurs efforts et leurs

savoirs pour mettre au point la très délicate synthèse de la vitamine B12. L'ensemble de ces très brillantes réalisations lui valent le prix Nobel en 1965.

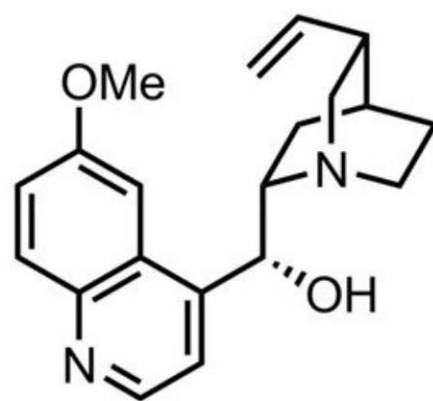
Un artiste de la chimie

Certaines des synthèses réalisées par les équipes de Woodward sont considérées par ses pairs comme de véritables œuvres d'art, par la finesse des stratégies adoptées et par l'originalité sans précédent des méthodes employées.

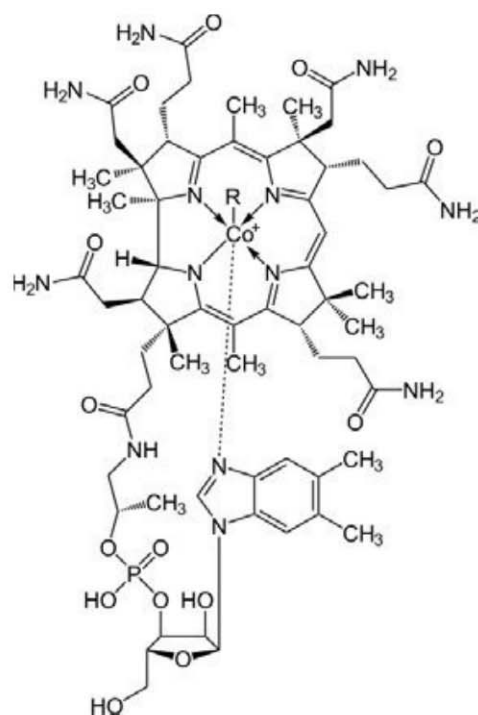
Il faut aussi noter que Woodward est à l'origine d'une percée de très grande ampleur en direction de la *chimie théorique*, en mettant au point avec R. Hoffmann, à partir des années 1960, ce qui est devenu un chapitre important de toutes les études de base en chimie, les *règles de Woodward et Hoffmann*, qui relient l'étude de la réactivité à la nature et à la symétrie des propriétés électroniques des environnements moléculaires.

Tous ceux qui l'ont connu parlent d'un génie !

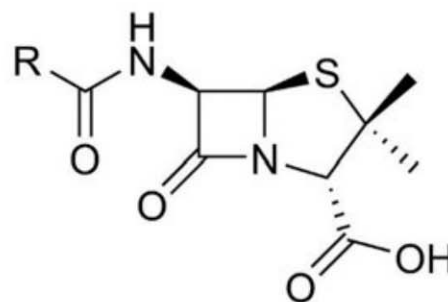
Il n'est pas exagéré de dire que, dans la période de vingt années qui suit l'immédiat après-guerre, Woodward a été associé à toutes les grandes aventures de la synthèse organique. La liste de ses succès est très impressionnante, et parmi ceux-ci nous avons choisi l'un des premiers, concernant l'élucidation de la structure de la pénicilline. Pendant la Seconde Guerre mondiale, le jeune Woodward a été étroitement associé à l'effort de guerre dans le *War Production Board* américain. La pénicilline était alors connue, et la détermination de sa structure exacte était primordiale. Cet antibiotique constituait un immense avantage pour la protection des soldats et des populations. De nombreuses équipes, aux USA et en Angleterre, étaient donc attachées à ce sujet. Dans un premier temps, Woodward propose une structure incorrecte, puis dans un second temps, il propose la structure dite « en β -lactame » qui est la bonne. Il se trouve en opposition avec le plus grand chimiste organicien de cette époque, Robert Robinson (1896-1975), de loin son aîné, qui en propose une autre. Ce n'est qu'en 1945 qu'une étude aux rayons X, par Dorothy Hodgkin, donnera raison à Woodward qui avait, entre temps, tenu tête au maître.



Quinine



Vitamine B12



Structure partielle de la pénicilline

Schrödinger publie *What Is Life ?*



Erwin Schrödinger

Erwin Schrödinger (1887-1961) est l'un des fondateurs de la mécanique quantique. Exilé à Dublin, il écrit en 1944 un petit ouvrage intitulé *What Is Life ?* (Qu'est-ce que la vie ?) qui propose la notion de code génétique gérant l'ensemble du monde vivant et qui inspirera la quête du code.

Une équation et un fameux chat

Les travaux fondamentaux de Schrödinger en mécanique quantique remontent aux années 1920. En 1922, il publie l'équation qui porte son nom et qui constitue la clef d'accès aux propriétés quantiques des atomes et des molécules. C'est en 1935 qu'il imagine son célèbre chat qui illustre la différence entre le monde macroscopique déterministe et le monde microscopique, quantifié, foncièrement indéterministe. Ce chat est enfermé dans une boîte opaque et peut à tout moment être tué par une radiation aléatoire. Il faut ouvrir la boîte (faire une mesure) pour savoir s'il est vivant ou mort. Pour la mécanique quantique, il est l'un *et* l'autre. Il reçoit le prix Nobel de physique en 1933. Opposé au nazisme, il quitte son Autriche natale en 1938, pour finir par se fixer à Dublin où il donne des séries de conférences sur des sujets très variés. En 1944, il publie un ouvrage de réflexion, *What Is Life ?*, qui introduit l'idée qu'un *code génétique*, constitué d'une sorte de *cristal apériodique*, contient les informations qui gèrent la reproduction et la propagation des organismes vivants. La caution scientifique qu'apporte Schrödinger va contribuer à la diffusion de cette hypothèse et stimuler la recherche en vue de déterminer précisément la structure de l'ADN. Cette macromolécule était connue depuis 1869, isolée à partir des noyaux cellulaires, mais, en 1944, sa structure et son rôle restaient inconnus. La suggestion de Schrödinger va inspirer les travaux de Crick et Watson qui, après leur succès, reconnaîtront la dette qu'ils ont envers l'œuvre de leur aîné.

$$\frac{1}{\sqrt{2}}|\text{chat vivant}\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}|\text{chat mort}\rangle$$

**SCHRÖDINGER'S CAT IS
ALIVE**

Le chat de Schrödinger inspire caricaturistes, graphistes, etc.

La notion de néguentropie

En raisonnant dans *What Is Life ?* sur les conditions thermodynamiques de la vie, Schrödinger montre son aspect entropique paradoxal : tout système tend vers un accroissement de l'entropie, ce qui peut se mesurer par un désordre croissant. Or, la vie d'un organisme consiste à puiser dans l'environnement plus ou moins ordonné, pour créer des structures plus ordonnées. Ainsi, la vie semble « remonter » le cours naturel de l'entropie, en créant de la *néguentropie* (des variations négatives d'entropie locale). En fait, il est clairement établi qu'en dépit de cette variation négative locale, l'entropie totale augmente effectivement : nous créons un ordre local (la vie) en augmentant le désordre total dans notre environnement.

Les conséquences des considérations très générales de Schrödinger trouvent donc des échos très forts dans la pensée et la pratique scientifique contemporaines. N'oublions pas non plus que l'application de son équation différentielle sert aujourd'hui de base à tous les calculs quantiques, dont la plupart ne sont possibles que grâce aux progrès des ordinateurs.

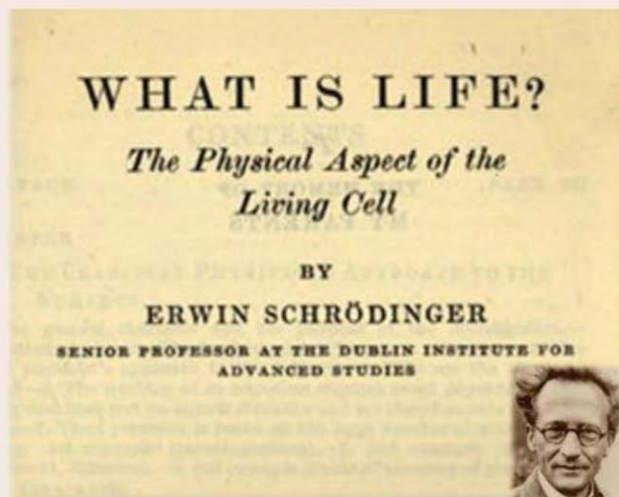
$$H(t) | \psi(t) \rangle = i\hbar \frac{d}{dt} | \psi(t) \rangle$$

L'équation de Schrödinger

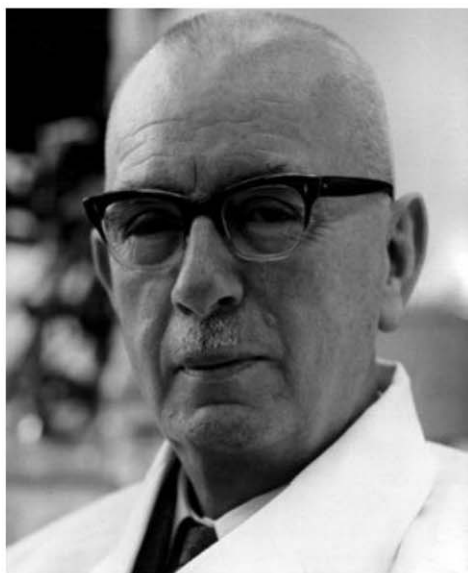
Un savant, coureur de jupons !

Erwin Schrödinger est un génie éminemment sympathique, dont les travaux ont inspiré de multiples vocations. C'est, au sens classique du terme, un humaniste de très grand talent qui a toujours cherché à explorer de nouveaux domaines, en relation avec la biologie et la philosophie. Si son fameux chat, dont le sort dépend d'une expérience de pensée, est resté célèbre, il ne faut pas en déduire qu'il n'aimait pas les animaux. Il aimait trop la vie pour cela !

Il aimait aussi beaucoup ses contemporaines et il fut un grand séducteur. Marié à Anny Bertel, il eut un enfant avec Hilde March, femme de son collègue. Les deux ménages vécurent alors dans une relation très libre. Ce qui n'empêcha pas le bel Erwin de noter consciencieusement ses autres aventures, dont une en particulier avec une jeune élève, à qui il donnait des leçons, de mathématiques bien entendu.



Ziegler polymérise l'éthylène, puis Natta le propène



Karl Ziegler

Karl Ziegler (1898-1973) dirige l'institut Max Planck à Mülheim (RFA). Il met au point la polymérisation catalytique de l'éthylène à basse pression. Giulio Natta (1903-1979), travaillant en Italie avec l'aide de la firme Montecatini, met au point la polymérisation contrôlée du propène, en utilisant le même type de catalyseur.

L'éthylène et le propène

Ces deux molécules sont les plus simples des alcènes, molécules composées de carbone et d'hydrogène et contenant au moins une double liaison entre deux carbones adjacents (figure). Ce sont des composés gazeux que l'on ne trouve pas à l'état libre dans la nature.

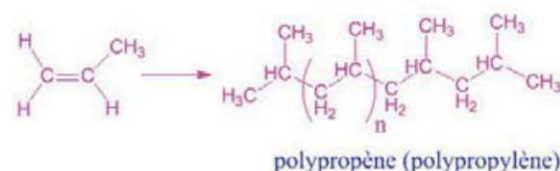
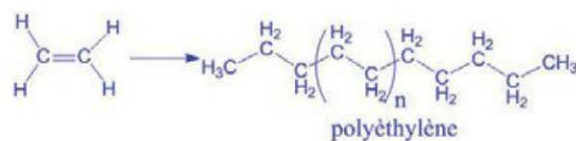
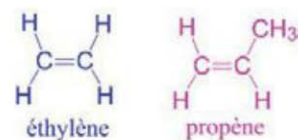
Ils sont fabriqués en très grandes quantités à partir de pétrole brut dans des dispositifs appelés *steam cracking* (craquage en phase vapeur). Les multiples fractions formées lors de la décomposition des huiles sont ensuite séparées et stockées sous pression. Leur utilisation est généralement effectuée à proximité des unités de cracking afin d'éviter des transports dangereux.

Le polyéthylène et le polypropène

L'éthylène et le propène, comme tous les alcènes, peuvent être polymérisés pour conduire à des matériaux hydrocarbonés stables, inertes, ayant des propriétés mécaniques dépendant des procédés d'obtention. L'éthylène et le propène sont de loin les plus utilisés et conduisent à des productions de *polyéthylène* et de *polypropène* (dont le nom commercial est *polypropylène*) d'environ cent millions de tonnes aujourd'hui !

Recherche académique, applications industrielles

De nombreuses tentatives pour obtenir des polymères à partir de ces molécules ont été effectuées avant les années 1940, mais le seul procédé mis au point par la firme ICI en



Angleterre nécessitait de très hautes pressions et conduisait à de faibles rendements. La percée décisive fut effectuée par Ziegler qui mit au point, vers 1953, une méthode très efficace de polymérisation de l'éthylène, à relativement basse température et faible pression de gaz, en présence d'un catalyseur à base de titane et de dérivés de l'aluminium. Ce même type de catalyseur fut employé par Natta pour polymériser le propène, dans des conditions très voisines. D'immenses intérêts industriels étaient en jeu, ce qui fait que la paternité de la découverte passa au second plan. L'apport de Natta est notable, au point que l'on parle maintenant des « catalyseurs de Ziegler-Natta ». Tous deux obtinrent le prix Nobel en 1963, de façon telle qu'il n'y eut pas de jaloux.

L'apport de Natta

La chaîne de polypropène comporte un groupe méthyle, CH_3 , à intervalles réguliers, ce qui pose un problème de détermination spatiale résolu par Natta. En effet, prenons le plan moyen contenant les carbones de la chaîne polymérique, les méthyles peuvent être :

- a– Tous disposés du même côté (polymère *isotactique*) ;
- b– Disposés régulièrement de part et d'autre (polymère *syndiotactique*) ;
- c– Disposés au hasard (polymère *atactique*).

Natta et son équipe mirent au point les conditions permettant d'obtenir sélectivement soit les polymères de type a soit ceux de type b. De nombreux perfectionnements ont été apportés à ces méthodes et l'industrie emploie aujourd'hui des catalyseurs à base de zirconium qui sont plus maniables et efficaces.

Les polymères à base d'éthylène et de propène font partie de notre vie courante. Du flacon de médicament au pare-choc des voitures, ces matières sont omniprésentes, pures ou en mélanges. Les derniers modèles de longs courriers comportent environ 50% de matières plastiques en tous genres. Cette proportion grandira sans aucun doute encore au fil des années.



Giulio Natta

Madame et Monsieur Ziegler : l'art avant tout !

Les découvertes de Karl Ziegler et leur prodigieux succès lui procurèrent une très grande aisance. Pour cet éminent chimiste, il y avait une vie après le laboratoire. Il aida son épouse, qui était très versée dans le marché de l'art, à constituer une remarquable collection de peintures. Cet ensemble, qui a acquis une grande notoriété, est centré, pour l'essentiel, sur ses contemporains : Klee, Nolde, Kokoschka, Macke, Marc et encore beaucoup d'autres. Cette collection exceptionnelle est aujourd'hui confiée au musée de Mühleim, en Allemagne. Borodine était chimiste, Ziegler rêva-t-il d'être peintre ?

Wilkinson révolutionne la catalyse d'hydrogénation



Geoffrey Wilkinson

Geoffrey Wilkinson (1921-1996) révolutionne les méthodes anciennes de catalyse homogène en introduisant un catalyseur d'hydrogénation au rhodium.

La catalyse en phase homogène

On distingue deux grands types de méthodes de catalyse. Dans la *catalyse hétérogène*, le catalyseur solide, souvent disposé sur un support, est en contact avec les réactifs et les produits, eux-mêmes en phase gazeuse ou liquide. De tels procédés sont employés depuis longtemps dans l'industrie chimique lourde. Dans les procédés de *catalyse homogène*, le catalyseur est dissout dans un solvant organique et les réactifs liquides ou gazeux doivent parvenir à son contact en étant dissous dans le milieu réactionnel. De telles réactions peuvent être utilisées au laboratoire ou, sur de plus grandes quantités, dans l'industrie.

L'hydrogénation des alcènes

De nombreux procédés d'hydrogénation des alcènes selon la réaction $R-CH=CH_2 + H_2 \rightarrow R-CH_2-CH_3$ sont connus depuis le XIX^e siècle. Ils utilisent des métaux finement divisés, tels le zinc, le nickel, le platine, le palladium, convenablement préparés, agités dans un solvant organique en présence de l'alcène sous une atmosphère d'hydrogène gazeux. La dissolution de l'hydrogène dans le milieu exige souvent d'opérer sous forte pression, à chaud.

L'apport fondamental de Wilkinson

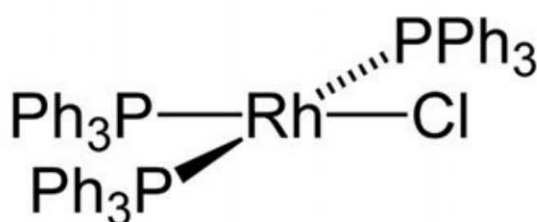
Il consiste à utiliser un catalyseur au rhodium opérant en phase homogène, à basse température et faible pression d'hydrogène. La réaction d'hydrogénation a lieu avec de très bons rendements et il est aisé de séparer les produits des réactifs. Cet ensemble de qualités pour l'utilisateur est à la base d'une véritable révolution dans les grands procédés industriels. En effet, son catalyseur, ou de nombreuses variantes portant sur les substituants du métal, a été rapidement adopté pour

remplacer des procédés de catalyse hétérogène, en particulier pour les réactions d'hydroformylation (appelées aussi synthèses oxo) :



À l'heure actuelle, des millions de tonnes de produits variés sont fabriquées à partir de procédés catalytiques utilisant le rhodium ou des métaux de la même colonne de la classification de Mendeleïev, le cobalt ou l'iridium.

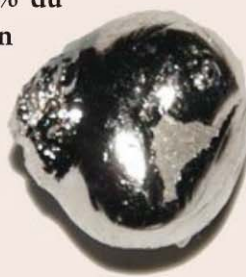
Pour l'ensemble de ses travaux, Wilkinson reçut le prix Nobel en 1973. Notons que des modifications du catalyseur permirent à l'équipe de Noyori au Japon de préparer des alcènes optiquement actifs, ce qui lui valut de partager un prix Nobel en 2001.



Le catalyseur de Wilkinson

Une révolution industrielle d'une ampleur peu connue du grand public

Sir Geoffrey Wilkinson a révolutionné la pratique de la catalyse industrielle. À partir de ses travaux, la plupart des grands procédés utilisés dans l'industrie, mettant en jeu des productions de millions de tonnes par an, furent révisés. L'emploi de catalyseurs comportant du rhodium ou de l'iridium est devenu prépondérant. Une bibliographie complète sur ce sujet prendrait plusieurs volumes. Cette révision drastique pose de nouveaux et très importants problèmes géopolitiques. Les gisements exploitables de rhodium sont rares et situés pour l'essentiel en Afrique du Sud (80% du minerai exporté), au Canada et en Russie. À titre indicatif, le prix de ce métal est au moins huit fois supérieur à celui de l'or. Notons que de nombreuses météorites contiennent de l'iridium : si vous en trouvez, ne les jetez pas !



Un gramme de rhodium

Corey fait un art de la synthèse des molécules naturelles



Elias James Corey

Elias James Corey (né en 1928) est l'un des plus brillants spécialistes de la synthèse organique. Avec son équipe de l'université de Harvard, il a réalisé de très nombreuses synthèses de molécules naturelles dont certaines sont considérées par ses pairs comme de véritables œuvres d'art.

L'art de la synthèse totale

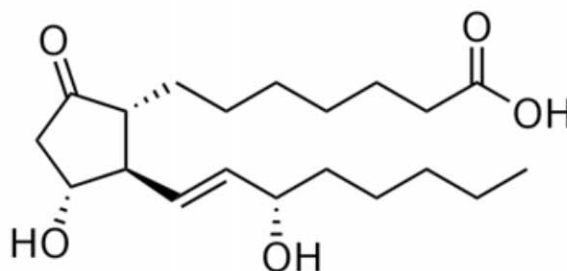
La structure de très nombreuses molécules naturelles présente pour les chimistes organiciens de véritables défis : est-il possible de réaliser leur synthèse complète à partir des molécules simples dont l'on dispose ? Tout l'art du chimiste consiste à imaginer des voies de synthèse originales et à tenter de les réaliser. Au cours de ce lent travail d'équipe, des

difficultés imprévues sont à résoudre, parfois en inventant de nouvelles techniques, de nouvelles réactions. Au cours de sa très brillante carrière, Corey a illustré ces deux aspects complémentaires, souvent au prix d'innovations qui sont à leur tour devenues classiques et très utilisées. Le groupe de Corey a développé près de trois cents méthodes nouvelles et sept réactions classiques portent son nom !

Un exemple parmi d'autres : la synthèse des prostaglandines

Les prostaglandines sont des molécules fabriquées par l'organisme. Elles jouent un rôle crucial dans la régulation de nombreux processus vitaux. Leur synthèse pose de très délicats problèmes de stéréochimie concernant principalement l'arrangement relatif des substituants attachés au cycle à cinq carbones. Leur résolution, publiée à partir de 1969, a été obtenue par des transformations dont la subtilité a été reconnue par l'ensemble des chimistes : c'est du grand art, mettant en jeu autant l'imagination que l'habileté expérimentale !

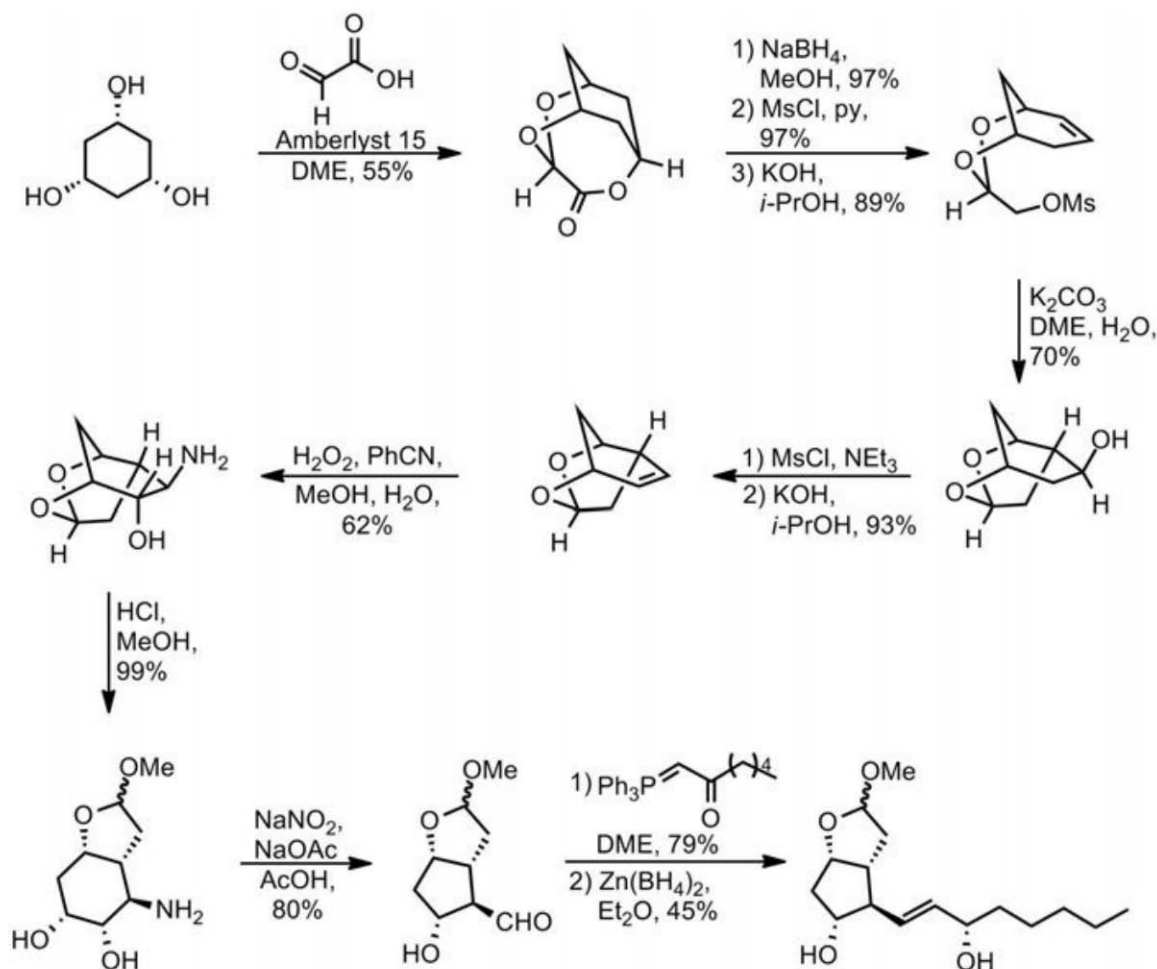
Un aperçu de la complexité de ces synthèses est donné, à titre de pure curiosité, dans le schéma ci-joint, normalement destiné aux seuls spécialistes ; schéma montrant une petite partie des transformations effectuées sur des molécules intermédiaires.



Une des prostaglandines (la prostaglandine E_1)

Le chimiste le plus cité !

Corey est à la tête de plus de mille publications et il est reconnu par la Société chimique américaine (ACS) comme « l'auteur le plus cité en chimie ». Il obtint le prix Nobel en 1990.

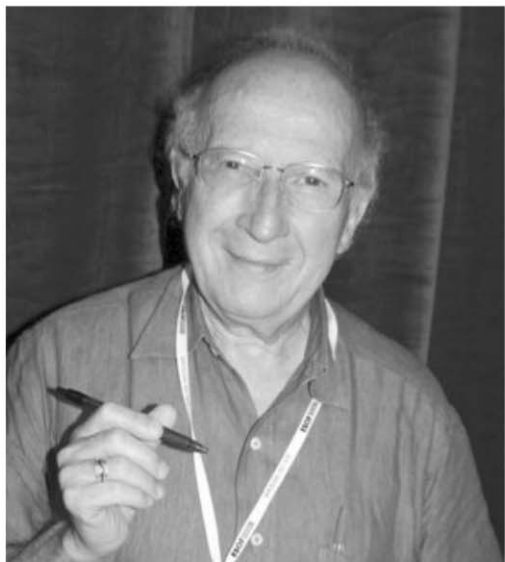


Un itinéraire partiel d'une synthèse de Corey, extrait d'une publication spécialisée

Un seul but : la réussite des synthèses entreprises

Corey a largement contribué à faire de la synthèse des molécules naturelles un art reconnu, mettant en jeu autant l'imagination que l'habileté expérimentale. Cette exceptionnelle fécondité (il suffit de compter ses publications) implique un travail pour lequel lui-même et ses étudiants devaient être mobilisés en permanence. Corey a ainsi été considéré comme un véritable bourreau de travail, autant pour lui que pour ses chercheurs et le qualificatif de « *slave driver* » – en français nous dirions esclavagiste – a souvent été proféré à son égard. La fin justifie-t-elle les moyens ? Certains chercheurs pensent qu'un peu d'humanité n'est pas nuisible au rendement d'une équipe.

Woodward et Hoffmann créent la chimie quantique



Roald Hoffmann

Robert Burns Woodward (1917-1979) et Roald Hoffmann (né en 1937) publient « *La conservation de la symétrie des orbitales* ». Ce faisant, ils établissent un pont entre la mécanique quantique et la chimie expérimentale, créant ainsi ce qui allait devenir la chimie quantique.

La théorie quantique à l'usage des chimistes

Les grands principes de la mécanique quantique ont été fixés dans le premier quart du ^{xx}^e siècle. Leur application au domaine de la réactivité chimique n'a toutefois été envisageable qu'à partir de la fin des années 1950. Une des raisons à cet état de fait est que la chimie expérimentale s'est développée à très grande vitesse, en n'utilisant que très peu de données quantiques, essentiellement relatives aux propriétés électroniques des atomes isolés, mais nullement étendues aux molécules. De plus, en dehors de quelques méthodes empiriques très simplifiées, comme la méthode de Hückel, il n'était pas possible d'accéder à des données quantiques quantitatives. La mise au point des premiers ordinateurs a ouvert une ère nouvelle pour la chimie, en rendant possible le calcul des propriétés électroniques des molécules. Toutefois, les outils permettant l'interprétation simple de ces propriétés faisaient défaut. À partir de 1965, Robert B. Woodward, que nous avons déjà rencontré, et Roald Hoffmann, ont proposé des analyses de la réactivité en chimie organique aisément accessibles aux non-spécialistes. Ces interprétations reposent sur le concept d'*orbitales moléculaires* (OM), construites à partir des orbitales atomiques (OA) des atomes. À ces orbitales, sont associées des énergies relatives et une symétrie dépendant de la symétrie moléculaire examinée. La conservation de ces propriétés de symétrie au cours d'une réaction envisagée permet de déduire des conclusions quant à la faisabilité et au cours stérique du processus.

Le début d'une publication fondamentale

Le texte suivant, introduction de « *The Conservation of Orbital Symmetry* », in *Accounts of Chemical Research*, 1968, nous paraît éclairer la démarche de nos deux chimistes :

« *La chimie est avant tout une science expérimentale. La théorie de la liaison chimique laisse encore beaucoup à désirer. Toutefois, les*

vingt dernières années ont été marquées par une symbiose féconde entre la chimie organique et la théorie des orbitales moléculaires. Ce fut nécessairement un mariage entre une théorie appauvrie et une bonne base expérimentale. Les conclusions auxquelles nous sommes arrivés ont été obtenues en nous basant sur un tel véritable patchwork d'approximation, qu'elles paraissaient ne pas devoir marcher ; mais, entre les mains de chimistes habiles, ces idées ont été transformées en nouvelles molécules avec des propriétés inhabituelles. De la même façon, en utilisant les concepts les plus simples mais les plus fondamentaux de la théorie des orbitales moléculaires, nous avons pu, au cours des trois dernières années, rationaliser et prédire le cours de pratiquement toutes les réactions concertées. Dans notre travail, nous nous sommes basés sur les idées les plus fondamentales de la théorie des orbitales moléculaires, les concepts de symétrie [...]. »

(Traduction A. Sevin et C. Dezarnaud Dandine)

L'école de pensée de Roald Hoffmann

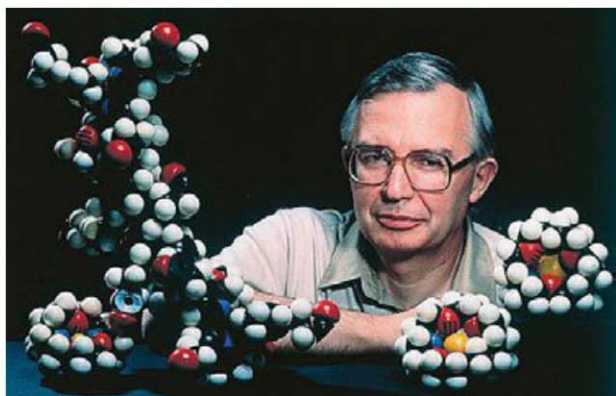
L'utilisation des concepts dérivés des propriétés de symétrie des orbitales moléculaires à toutes sortes de molécules et de types de réactions a été menée par R. Hoffmann et ses multiples collaborateurs. De très nombreux chimistes sont venus se former dans son groupe à l'université de Cornell (USA) et ils ont par la suite essaimé dans l'ensemble de leur communauté. Les qualités pédagogiques des travaux publiés par l'équipe de R. Hoffmann ont rapidement contribué à développer ce que nous appelons aujourd'hui la chimie quantique. Les notions de base liées à la théorie des orbitales moléculaires et les applications multiples en chimie constituent depuis lors une partie notable de l'enseignement de base de la chimie.

Pour l'ensemble de son œuvre, Hoffmann a reçu, en 1981, le prix Nobel de chimie, en compagnie de Kenichi Fukui.

Un humaniste doublé d'un artiste

Roald Hoffmann s'est toujours attaché à rendre familiers les concepts de la mécanique quantique auprès de l'entière communauté des chimistes. Il a très largement contribué à créer et développer ce qui est devenu aujourd'hui une discipline à part entière : la chimie théorique. Mais son œuvre dépasse ce simple cadre, aussi complet et fécond soit-il. Chez lui, l'éminent homme de science se double d'un penseur humaniste, d'un artiste, d'un écrivain de pièces de théâtre et d'un poète. Son laboratoire à l'université de Cornell a constitué et constitue encore, pour de très nombreux chercheurs de toutes les nations, en particulier français, une étape obligée de tout séjour aux États-Unis. Ses qualités de pédagogue et son ouverture d'esprit ont créé une véritable école de pensée au sein de la communauté des chimistes. Cette influence reste très sensible en France.

Lehn explore la reconnaissance moléculaire



Jean-Marie Lehn avec des molécules qu'il a synthétisées

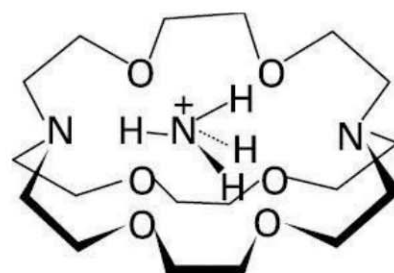
Jean-Marie Lehn (né en 1939) a beaucoup contribué à développer un domaine nouveau : celui de la chimie supramoléculaire.

La naissance d'un nouveau domaine en chimie

Les associations entre molécules sont à la base de l'existence même de la matière. Par exemple à l'état liquide, la solvation d'une molécule résulte des interactions qu'elle développe avec le solvant. Ces interactions sont labiles (peu stables) mais très nombreuses ; de plus elles ne sont pas sélectives car les molécules de solvant, en très grand excès, s'échangent très rapidement. À partir des années 1960, un nouveau défi s'est imposé aux chimistes : rendre les interactions entre une molécule ou un ion de taille donnée et une molécule *hôte* à la fois stables (durables) et sélectives, un seul type de substrat s'associant à une molécule hôte donnée. L'analogie avec une cage de taille optimale et une espèce piégée s'impose. Prenons le cas d'un cation métallique, les premières approches sont dues à Donald J. Cram (1919-2001) qui utilisa des éthers-couronnes analogues à celui qui est décrit dans le schéma ci-dessous. L'utilisation de ces molécules fut développée à la même époque par Charles J. Pedersen (1904-1989). Il appartient à Jean-Marie Lehn d'avoir développé ce nouveau domaine de la chimie et lui avoir donné son nom de *chimie supramoléculaire*. L'expression *reconnaissance moléculaire* (en anglais *host-guest chemistry*) est également souvent employée.

La reconnaissance moléculaire

C'est la propriété que possède une molécule de grande taille, servant de récepteur, d'accueillir et retenir sélectivement une molécule ou un ion de taille donnée, en milieu liquide, si possible à température ambiante. De telles interactions sont très fréquentes dans les processus biologiques. Par exemple, le site actif d'une enzyme est très sélectif et s'adapte pour accueillir uniquement le substrat qui va être modifié. Dans le monde minéral, les argiles sont



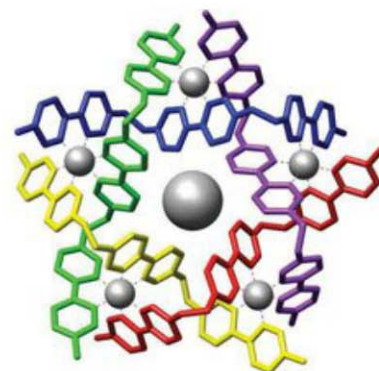
Le cation ammonium piégé dans une molécule cage

capables d'héberger des ions dans leurs canaux, mais avec une faible sélectivité.

En chimie organique, les défis proposés sont innombrables et, d'une certaine façon, le chimiste doit travailler à la carte pour élaborer une molécule capable d'héberger un substrat donné et lui seul. La synthèse des molécules hôtes, également appelées *molécules-cages*, (*cryptands* en anglais) est évidemment cruciale : il faut fabriquer des molécules stables de grande taille, présentant des cavités de tailles variables, solubles dans le milieu où se trouve la molécule qui va être piégée. Les molécules-cages les plus étudiées sont des composés oxygénés ou aminés, présentant donc un caractère basique, aptes à capter des substrats acides ou chargés positivement, par exemple des cations métalliques. Les succès remportés très rapidement dans ce domaine ont été spectaculaires et, désormais, la chimie supramoléculaire est une discipline en essor constant avec des développements considérables en biochimie.

La reconnaissance internationale de ces travaux valut à Donald J. Cram, Charles J. Pedersen et Jean-Marie Lehn le prix Nobel, en 1987.

J.-M. Lehn a utilisé toutes les ressources de la synthèse afin d'élaborer des molécules capables d'extraire une espèce donnée d'un milieu complexe, apportant des solutions originales aux problèmes de dépollution et ainsi appelées à de grands développements.



Métal piégé dans
un macrocycle synthétisé

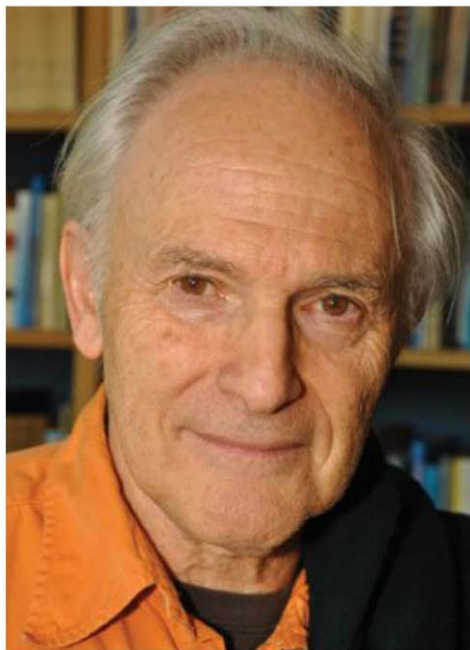
De la chimie au Panchen Lama

Jean-Marie Lehn a très largement contribué à la création d'un nouveau domaine de la chimie : la *chimie supramoléculaire*. Les innombrables travaux menés aujourd'hui sur ce thème, à travers le monde, montrent la fécondité exceptionnelle de cette discipline. À côté d'une activité d'une grande créativité et de sa participation à de très nombreuses instances de la recherche, Jean-Marie Lehn a cosigné en 1995, avec d'autres collègues lauréats du prix Nobel, un appel auprès des autorités chinoises demandant qu'une délégation du *Comité des droits de l'enfant* de l'ONU puisse se rendre auprès du jeune Gedhun Choekyi Nyima. Ce dernier est retenu comme un prisonnier, bien que reconnu comme le onzième Panchen Lama, c'est-à-dire le deuxième plus grand Lama vivant.



En couverture de sa publication, *Supramolecular Chemistry*,
Lehn utilise cette œuvre de Rodin : *La Main de Dieu*

Kroto découvre une nouvelle variété de carbone



Harold Kroto

Harold W. Kroto, James R. Heath, Sean C. O'Brien, Robert F. Curl et Richard E. Smalley publient, en 1985, dans *Nature*, la découverte d'une nouvelle variété de carbone : le « buckminsterfullerène », de formule C_{60} . Peu après, d'autres molécules du même type sont caractérisées.

De nouvelles formes de carbone venues de l'espace

Jusque dans les années 1980, trois variétés stables de carbone pur étaient connues. La plus courante est le *noir de charbon*, très aisément obtenu lors de la combustion incomplète d'une bougie, par exemple. Cette variété de carbone amorphe est employée depuis l'Antiquité comme colorant et dans la fabrication des encres. Une autre forme connue de longue date est le *graphite*, utilisé depuis très longtemps pour le dessin et, beaucoup plus récemment, dans l'industrie nucléaire. Enfin, le *diamant*, la plus dure de toutes les roches et de loin la plus célèbre. Il faut remarquer que, du point de vue thermodynamique, le graphite est plus stable que le diamant mais, heureusement, la transformation diamant $\rightarrow$ graphite est extrêmement difficile !

Des astrophysiciens et des chimistes étaient intrigués par l'observation de molécules carbonées à très longue chaîne dans les espaces interstellaires. En cherchant à comprendre les circonstances de leur formation, Kroto et ses collaborateurs, pratiquèrent l'ablation d'une lame de graphite par un fort rayonnement laser. En 1985, ils mirent en évidence dans les produits de réaction, une molécule très stable, de formule C_{60} , à laquelle ils donnèrent le nom de *fullerène* à cause de sa forme sphérique rappelant les constructions de l'architecte Buckminster Fuller.

Une nouvelle classe de composés carbonés était née, les fullerènes, comportant 60, 70 et plus d'atomes de carbone, mais aussi des nanomatériaux comme les *fibres de carbone* et encore plus récemment le *graphène*, qui peut être considéré comme une monocouche de graphite. Depuis la découverte de Kroto et de ses collaborateurs, de nombreuses autres molécules stables en forme de boules de tailles variées furent découvertes dans les produits de combustion et lors de



La molécule de C_{60}

la production d'éclairs très puissants au cours de certains orages. Tous ces composés sont constitués de manière analogue au graphite, par des hexagones de carbones jointifs, ou des hexagones reliés par des pentagones, comme dans le C_{60} lui-même.

Le C_{60} décrit par Archimède et dessiné par Léonard de Vinci ?



Dessin de
l'icosaèdre tronqué
par Léonard de Vinci

La forme en ballon de football (donc celle de la molécule C_{60}) est connue depuis l'Antiquité grecque. Ce polyèdre est en effet un des polyèdres semi-réguliers décrits par Archimède. À partir des cinq polyèdres réguliers décrits par Pythagore et Platon, possédant des faces polygonales uniques et régulières, Archimède procède à des troncatures conduisant à des polyèdres appelés *semi-réguliers* dont les faces sont des polygones réguliers de plusieurs espèces (ayant des arêtes de longueurs égales). L'icosaèdre tronqué (60 sommets, 32 faces, 90 arêtes) est ainsi obtenu par troncature de l'icosaèdre régulier (12 sommets, 20 faces). Ces deux types de polyèdres ont été très étudiés et ont particulièrement fasciné les artistes de la Renaissance. C'est pour illustrer un ouvrage de son ami Luca Paccioli (1450-1514), intitulé *De divina proportion*, que Léonard de Vinci exécuta de véritables chefs-d'œuvre, dont celui que nous avons représenté ici.

L'avenir des formes nouvelles de carbone

L'utilisation de la stabilité et des propriétés chimiques surprenantes du C_{60} a été très rapide et continue d'inspirer d'innombrables études en chimie, en biochimie et dans le domaine des nouveaux matériaux. Les fibres de carbone, obtenues maintenant en quantité industrielle, sont très utilisées (vélos, raquettes, revêtements antiradar, etc.) et le graphène est en passe de dépasser encore toutes les possibilités de ces fibres. L'inertie chimique, la légèreté et l'extrême solidité de ces matériaux suffisent à en expliquer l'intérêt.

Un prix Nobel dans la suie !

C'est en cherchant des composés à haute teneur en carbone que Kroto et ses collaborateurs s'intéressent à leur détection par spectrographie. En 1985, ils découvrent de nombreuses molécules composées de carbone presque pur dans les étoiles carbonées où finalement, ils parviennent à caractériser le fameux C_{60} . En 1996, Kroto, Curl et Smalley reçurent le prix Nobel pour leur découverte. Il est maintenant établi qu'on trouve cette molécule à l'état de trace dans certaines suies ! Par une certaine ironie, nous passons ainsi des étoiles à une matière des plus banales ! À côté d'une œuvre scientifique très riche, Kroto a fondé en 1995 une association à but non lucratif, *The Vega Science Trust Videos*, destinée à diffuser des programmes scientifiques, à la télévision et sur le Web. Nous vous invitons à fréquenter ce site d'une qualité remarquable (mais en anglais...).



1991

De Gennes reçoit le prix Nobel pour la matière molle



Pierre-Gilles de Gennes dans son laboratoire à l'ESPCI

Pierre-Gilles de Gennes (1932-2007) a largement contribué à développer un nouveau domaine situé à l'interface de la physicochimie des liquides et des solides. Il reçut le prix Nobel de physique en 1991, pour ses travaux sur la matière molle.

Un domaine pluridisciplinaire, aux applications innombrables

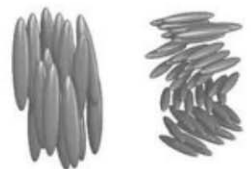
Nous avons tous manipulé de la *matière molle*, qu'il s'agisse d'une colle, de pâte à crêpes, de vinaigrette ou mille autres exemples pris dans notre vie courante ou dans l'ensemble du monde vivant. Les objets qui relèvent de cette définition sont constitués par des systèmes complexes, comportant souvent plusieurs phases (par exemple liquide et solide) et des interfaces entre elles. Leur comportement macroscopique est régi à l'échelle moléculaire par des interactions faibles et réversibles entre les composants du milieu. Ces interactions permettent des déformations sous l'influence de contraintes de faible amplitude : température, pression, composition des mélanges, éclairage, etc.

Une goutte d'huile dans l'eau fournit un exemple simple. La forme de cette goutte et son évolution dépendent de nombreux facteurs tels que la tension superficielle des deux liquides à une échelle visible, mais aussi des forces moléculaires agissant au sein des deux composants. Tout cet ensemble dépend de la température, de l'agitation, de la concentration des espèces, et encore de forces spécifiques dont la description relève précisément de connaissances nouvelles qui ont été développées à partir des travaux de pionnier de Pierre-Gilles de Gennes et des nombreuses équipes qu'il a dirigées.

Un peu de matière molle

Les *cristaux liquides* constituent une phase de la matière intermédiaire entre l'état solide et l'état liquide. Ces sont des molécules de grande taille, dont la forme globale est allongée, presque tubulaire. Leurs arrangements en solution peuvent conduire à des formes stables. Deux exemples sont fournis par les cristaux liquides cholestériques, formés par des molécules de cholestérol, ou les cristaux de type dit nématique dont l'arrangement est différent.

Arrangement de type nématique (à gauche),
arrangement de type cholestérique (à droite)



Ces arrangements pouvant varier en fonction de contraintes contrôlables comme la pression, l'éclairement, la température ; on peut concevoir de très nombreuses applications, par exemple dans l'affichage numérique et la technologie des écrans.

La tête du cachalot constitue un exemple d'utilisation naturelle des propriétés de la matière molle.



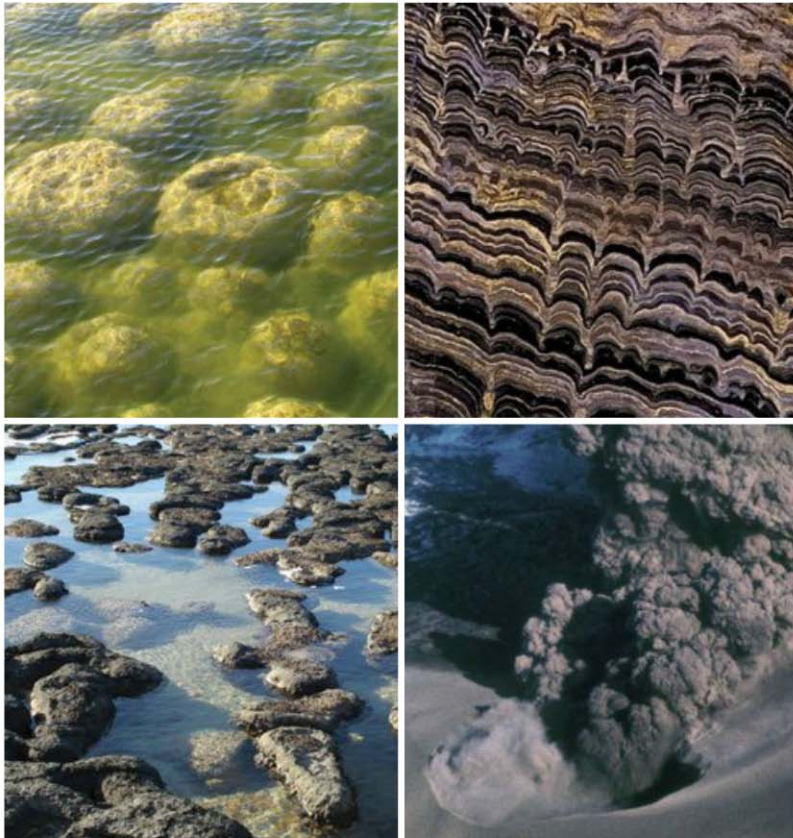
Ce mammifère plonge à très grande profondeur, jusqu'à 2500 mètres, pour y chasser des calmars géants. Afin d'être à chaque instant en équilibre avec le milieu ambiant, l'énorme quantité d'huile contenue dans sa tête modifie sa densité en fonction de la température et de la pression, les molécules d'huile adoptant des arrangements variables et réversibles. Ces variations subtiles permettent au cachalot de plonger pendant de longues durées et de remonter progressivement sans dommage en ramenant la masse d'huile à la densité qu'elle adopte à la surface de l'eau. Un faible écart de température suffit à modifier les propriétés d'une masse de plusieurs tonnes en initiant un changement de phase.

Un génie multiforme

Pierre-Gilles de Gennes a exploré en pionnier de très nombreux domaines relevant de notre expérience quotidienne, mais dont l'étude exige des connaissances interdisciplinaires étendues. Son enthousiasme de chercheur et d'enseignant était très communicatif. Ses conférences, sur les sujets les plus variés, allant de la science pure aux beaux-arts, rassemblaient toujours un auditoire passionné. Il pratiqua lui-même la peinture avec talent. Utilisant la notoriété que lui apporta le prix Nobel, il se consacra avec ardeur – comme tout ce qu'il avait entrepris auparavant – à faire connaître la pensée scientifique aux collégiens et lycéens. Il insistait sur le caractère intuitif, visuel, manuel, des connaissances, opposé le plus souvent à une approche trop mathématique stérilisante. Ceux qui ont eu la chance de le connaître gardent le souvenir d'un homme d'exception.

Quand l'univers fait sa chimie

*De la chimie partout,
avant et sans les chimistes*



Il y a environ 13,7 milliards d'années	<i>Les premiers atomes</i>	164
Il y a 4 milliards d'années	<i>L'atmosphère terrestre primitive</i>	166
Pendant le premier milliard d'années	<i>Le rôle éminent des comètes</i>	168
Entre 4,3 et 3,8 milliards d'années	<i>La chimie prébiotique</i>	170
Il y a 3,8 milliards d'années	<i>La chiralité, la vie naît gauchère !</i>	172
Il y a plus de 3 milliards d'années	<i>Débuts de la vie et de la photosynthèse</i>	174



Naissance d'une étoile

Les premiers atomes

Les premiers atomes sont nés au début de l'univers. Tout ceux que nous connaissons aujourd'hui ont été formés à partir des premiers d'entre eux, l'hydrogène (H) et l'hélium (He), eux-mêmes formés quelques minutes après l'origine de notre univers. Les atomes plus lourds ont été formés beaucoup plus tard, au cours de la vie et de la mort des astres massifs.

Le modèle standard du Big Bang

Selon ce modèle, notre univers est né d'un événement singulier, il y a environ 13,7 milliards d'années. Imaginons une bulle de taille infinitésimale, au sein de laquelle règnent une température et une densité gigantesques. Cette bulle est en expansion à la vitesse de la lumière : 300 000 km à la seconde. Au cours de cette expansion, la température globale baisse très rapidement. Au bout d'une seconde, elle est de l'ordre de dix milliards de degrés et sa densité est égale à 380 000 fois celle de l'eau ! Ces conditions permettent la formation des trois particules fondamentales qui vont servir à la fabrication de tous les atomes connus. Le phénomène porte le nom de nucléosynthèse primordiale. Les premiers grumeaux de matière apparaissent et vont donner naissance aux futures galaxies.

La nucléosynthèse primordiale

À partir de la première seconde de notre univers, les trois particules fondamentales qui composent les atomes sont formées. Il s'agit du proton (masse 1 en unités arbitraires, charge +1), du neutron (même masse que le proton, non chargé) et de l'électron (masse 1/1840, charge -1). Tout atome stable consiste en un noyau formé de protons et de neutrons autour duquel gravitent des électrons, en nombre égal aux protons, assurant la neutralité électrique de l'ensemble. Sur une période qui s'étend d'une seconde à trois minutes, les deux premiers noyaux stables sont formés : il s'agit de l'hydrogène (H) et de l'hélium (He), avec des traces de lithium (Li). Cette nucléosynthèse primordiale se retrouve dans la composition de l'univers actuel qui est composé pour 90 % d'hydrogène et 9 % d'hélium. Les 1 % restants regroupent tous les autres éléments qui ont été formés très longtemps après.

La nucléosynthèse stellaire

Quand l'univers a 300 000 ans, il est assez refroidi pour que puissent commencer à se former les premières étoiles et galaxies, par condensation du gaz composé lors de la nucléosynthèse primordiale. Au sein de chaque étoile, sous l'effet de la gravitation, les gaz se condensent, la température et la pression croissent considérablement et le processus de fusion nucléaire commence. C'est par l'agrégation des noyaux légers (H, He) que les noyaux plus lourds sont formés. Lorsque l'étoile a consommé son « carburant », elle s'effondre puis explose, libérant les atomes formés. Un nouveau cycle de formation d'étoiles devient alors possible, à partir du nouveau nuage galactique formé. Ce processus prend environ une dizaine de milliards d'années !

Georges Lemaître

Georges Lemaître (1894-1966), chanoine catholique belge, est considéré comme l'un des pères de la théorie contemporaine du Big Bang. En vive opposition avec Einstein pour qui l'univers était statique, Alexandre Friedman avait, en 1922, publié une théorie de l'expansion de l'univers. Indépendamment de ces travaux, Lemaître publie, en 1927, l'idée d'un univers issu d'un *atome primordial*, « homogène, de masse constante, de rayon croissant ». Il donne alors une première estimation de la constante fixant le rapport distance/vitesse d'un objet spatial éloigné de nous. Cette publication sera ignorée par Hubble qui donne, en 1927, une nouvelle et meilleure approximation de cette constante qui désormais porte son nom.



Georges Lemaître

Nos atomes ont une histoire !

À l'échelle de l'univers, il est faux de dire que rien ne se crée si nous nous bornons à la matière, les atomes dont nous sommes constitués en sont la preuve. Par contre, il est juste de dire que tout se transforme : pendant des milliards d'années les atomes légers, créés aux débuts de l'univers, se sont, en partie, transformés en atomes plus lourds au cours de la vie des astres massifs.

Le système solaire n'est pas né lors de la première phase d'expansion de l'univers qui a engendré les premières galaxies. Il s'est formé il y a un peu plus de quatre milliards d'années, environ dix milliards d'années après le Big Bang. Il résulte de la condensation d'un nuage stellaire provenant lui-même de l'explosion et la dispersion d'une étoile géante ayant terminé son cycle. Le Soleil a concentré au centre la majeure partie de la masse totale de ce nuage, composée principalement d'hydrogène et d'hélium, tandis qu'à la périphérie, les poussières restantes, contenant des atomes plus lourds, se condensaient pour conduire aux planètes qui nous sont familières. La vie du système solaire se terminera dans plusieurs milliards d'années, conduisant sans doute à un cycle de même nature et, qui sait, peut-être tout recommencera-t-il.

L'atmosphère terrestre primitive

La Terre telle que nous la connaissons résulte d'une très longue évolution qui peut être séparée en deux époques successives : une brève époque prébiotique (moins d'un milliard d'années), suivie par l'apparition du vivant et sa lente évolution.

L'apparition de la vie sur Terre a été rendue possible par une évolution préalable des conditions physico-chimiques régnant à sa surface et dans son atmosphère. Cette évolution peut être nommée « évolution prébiotique ». Elle met en jeu l'ensemble des composés terrestres et un apport de matériaux provenant de l'espace environnant.

Tout commence il y a 4,6 milliards d'années

À l'origine du système solaire, un nuage galactique provenant de l'explosion d'une supernova contenant des gaz et des poussières, est mis en rotation par une perturbation provenant d'un astre proche. Cette rotation donne au nuage la forme d'une lentille aplatie. La gravité concentre en son centre les matériaux présents, créant une énorme accumulation d'énergie et une très haute température. Les couches extérieures, formées de poussières solides, de métaux divers et de morceaux de glace, commencent à former des noyaux compacts, appelés protoplanètes, dont la taille augmente par la capture des astéroïdes voisins sous l'effet des chocs et de la gravité.

La boule terrestre s'organise

La concentration de matériaux et la présence d'éléments radioactifs dans la protoplanète augmente sa température : les métaux lourds fondent et se concentrent en son centre. Les matériaux rocheux présents fondent également, libérant des gaz qui forment, en s'échappant, des éruptions à la surface. Le rayonnement thermique intense qui résulte de ces phénomènes amène à un rapide refroidissement de la surface. Un corps étranger frôlant la Terre en détache une partie qui va former la Lune. L'eau présente sous forme de vapeur et provenant des impacts de comètes formées

principalement de glace se condense et forme les premiers océans, il y a 4,2 milliards d'années.

Au fil du temps, le bombardement par des corps étrangers diminue, la température se stabilise et la croûte solide se forme.

Une représentation d'artiste
de la formation du système solaire



L'atmosphère primitive et la chimie prébiotique

Au bout d'environ 800 millions d'années, la planète prend sa forme actuelle. L'atmosphère qui l'entoure contient des gaz soufrés, du diazote, du méthane, du dioxyde de carbone, de l'eau et de faibles quantités d'autres gaz. Le dihydrogène, H_2 , trop léger, s'est évaporé. Il faut noter que le dioxygène, O_2 , qui joue un rôle si important dans notre existence, n'est alors présent qu'en faible quantité ; sa présence actuelle résulte pour l'essentiel de l'activité du vivant.

C'est à l'interface des zones aqueuses et de cette atmosphère que se déroulent les réactions chimiques qui conduisent à l'accumulation des matériaux indispensables à l'apparition des premières formes du vivant.



Ukinrek, éruption, 1977

L'évolution chimique a précédé l'évolution du vivant

Il a fallu que les conditions de surface de la Terre (température, composition de l'atmosphère, éclaircissement) deviennent assez voisines des nôtres pour que des molécules stables puissent être formées et accumulées. La chimie *organique*, des composés carbonés, s'est développée ensuite en utilisant les produits formés au cours de cette première étape et les sources de carbone, d'eau et d'azote, contenues dans l'atmosphère. Cet ensemble de phénomènes constitue un premier type d'évolution chimique qui a précédé l'évolution du vivant. Celle-ci n'a pu apparaître qu'une fois que les conditions de son apparition ont été réalisées.

Quand les circonstances le permettent, en l'absence de trop fort rayonnement et de conditions de températures extrêmes, des réactions chimiques de même nature se déroulent dans l'espace interstellaire, conduisant à des fragments ou petites molécules, dont certaines contiennent du carbone. L'étude de l'*exochimie* laisse entrevoir, ailleurs, la possibilité d'évolutions analogues à la nôtre.

Le rôle éminent des comètes



La comète de Halley décrite dans la tapisserie de Bayeux

Les comètes sont constituées de matériaux présents dans le nuage galactique qui a donné naissance au système solaire. Elles contiennent de petites molécules qui peuvent avoir « peuplé » notre planète. Elles sont considérées comme des musées du système solaire et des laboratoires d'exochimie.

L'univers est un vaste laboratoire chimique

La chimie n'est pas née sur Terre, elle est présente dans tout l'univers, dans les zones froides interstellaires où des atomes légers (C, H, O, N en particulier), peuvent se rencontrer pour former de petits

fragments, voire de petites molécules. Du fait de la très faible densité de ces milieux, des espèces que nous n'observons pas sur Terre se conservent sur de très longues périodes et peuvent être caractérisées. L'exochimie qui étudie la nature, la naissance et l'évolution de ces composés est un nouveau domaine de la chimie, en pleine expansion. Elle s'attache à étudier la condensation des petits fragments carbonés en molécules complexes, éventuels précurseurs des molécules biologiques terrestres. Il ne se passe pas de jour sans que de nouvelles observations soient effectuées dans ces domaines.

Les comètes témoins de nos origines

Il est maintenant admis que les comètes prennent naissance dans un très vaste nuage formé principalement de particules de glace, orbitant à la limite du système solaire. L'existence de cette zone, présente dans le noyau galactique qui a donné naissance au système solaire, a été proposée en 1950 par l'astronome hollandais Jan H. Oort, d'où le nom de nuage ou ceinture de Oort qui lui est attribué. De faibles perturbations de ce nuage, en particulier par le passage, à proximité, de corps massifs, entraînent la condensation de la glace diffuse et la formation de comètes de quelques kilomètres de diamètre qui suivent des orbites de très grande taille dont le Soleil est l'un des foyers. Au cours de leur pérégrination, les comètes agrègent à leur surface les matériaux épars qu'elles rencontrent et se couvrent de « poussières »

riches en matières carbonées. Ces poussières sont les restes non condensés de notre système solaire. Quand la surface cométaire passe près du Soleil, elle reçoit un fort rayonnement et un bombardement de particules. Les atomes et fragments capturés peuvent alors réagir entre eux et former de petites molécules, piégées dans la glace à très basse température, ou éjectées dans la queue qui suit le noyau. L'étude des comètes est donc d'un intérêt considérable pour l'exochimie. Il est également possible qu'une grande partie de l'eau terrestre provienne de l'impact de comètes dans les premiers âges de notre planète.

La chimie cométaire est très riche

À ce jour, de nombreuses molécules ont été caractérisées par étude spectroscopique. En dehors de l'eau (H_2O), les plus courantes sont CO (oxyde de carbone), CO_2 (gaz carbonique ou dioxyde de carbone), CH_4 (méthane), H_2CO (formaldéhyde), CH_3OH (méthanol), C_2H_2 (acétylène), NH_3 (ammoniac), HCN (acide cyanhydrique et son isomère HNC), CH_3CN (acétonitrile). Des molécules de plus grande taille, PAH (cycles voisins du naphthalène) et des polymères du formaldéhyde (polyoxométhylènes) ont été également détectées.

Au mois d'août 2014, la sonde Rosetta s'est mise en orbite autour d'une comète en attendant de s'y poser : c'est une grande première !

Les comètes sources d'eau et de vie ?

Il est frappant de constater que la chimie qui est observée à la surface des comètes est voisine de celle qui s'est développée à la surface de la Terre, conduisant à créer la fameuse soupe prébiotique. La très basse température régnant à leur surface permet de geler l'évolution des espèces de faible taille formées et de les transporter pendant de très longues périodes. Ces conditions empêchent toutefois la création de molécules lourdes. Dans les premiers âges de la Terre, les impacts de comètes, majoritairement composées d'eau, ont été très nombreux et ont sans doute apporté l'essentiel de l'eau des océans. Il est justifié de penser qu'une fois dispersées sur Terre après un impact, les molécules formées dans les comètes se soient ajoutées à celles qui constituaient le milieu primitif. Les comètes ont pu de ce fait jouer un rôle notable dans l'évolution chimique qui a précédé l'apparition de la vie.

Comète

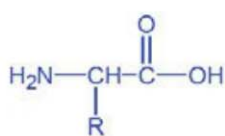


La chimie prébiotique

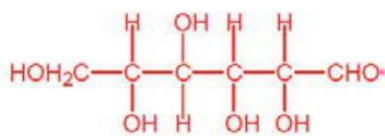
Environ 200 millions d'années après sa formation, il y a 4,5 milliards d'années, la croûte terrestre en fusion refroidit, le bombardement de météorites diminue. L'eau provenant du volcanisme et des météorites se condense pour former les premiers océans.

L'atmosphère primitive

Il y a environ quatre milliards d'années, l'atmosphère primitive est très différente de la nôtre. Les études récentes montrent qu'elle est composée en majorité par du gaz carbonique (CO_2) et de la vapeur d'eau. En plus faibles quantités, nous trouvons du diazote (N_2), de l'ammoniac (NH_3), du méthane (CH_4) et de l'acide cyanhydrique (HCN). Le dioxygène (O_2) est alors pratiquement absent.



Acide aminé : R variable



Un hydrate de carbone : le glucose $\text{C}_6(\text{H}_2\text{O})_6$

Un acide aminé (R est variable)
et un hydrate de carbone (le glucose)

C'est à partir de ce mélange gazeux, formé de petites molécules, en partie dissoutes dans l'eau, que vont se former les premières molécules de plus grande taille, constituant les unités de base avec lesquelles seront construits les organismes vivants. Parmi ces molécules fondamentales, les acides aminés et les hydrates de carbone (ou « sucres ») jouent un rôle fondamental.

La chimie prébiotique : un défi pour les chimistes

La question qui s'est posée à partir des années 1920 est la suivante : comment, à partir des petites molécules contenues dans l'atmosphère primitive, ont pu se former les molécules indispensables à la vie ? Ce domaine d'étude porte le nom de chimie prébiotique.

Les premières hypothèses

À partir de 1922, Alexandre Oparine (1894-1980) suggère que les molécules de base du vivant peuvent avoir été formées à partir de l'atmosphère primitive, riche en gaz carbonés. Une fois formées, ces molécules peuvent se condenser pour conduire à des structures de plus grande taille. En 1924, il publie un ouvrage appelé à un grand retentissement : *L'Origine de la vie*. Toutefois, il n'apporte aucun support expérimental à sa théorie.



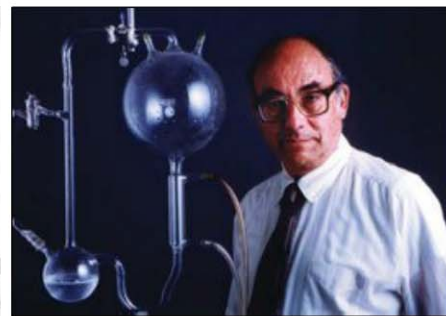
Alexandre Oparine

L'expérience de Miller-Urey

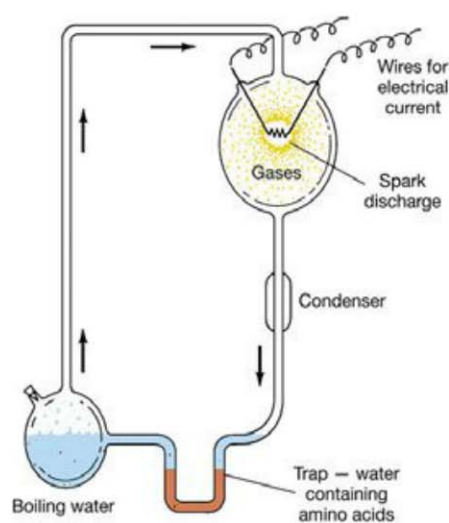
Partageant des vues voisines de celles d'Oparine sur l'origine de la vie, Stanley Miller (1930-2007) et Harold Urey (1893-1981) font l'expérience suivante en 1953 : ils enferment de l'eau, du méthane, de l'ammoniac et de l'hydrogène dans un milieu clos, faiblement chauffé, parcouru par des étincelles électriques. Ces excitations sont censées reproduire les conditions des orages ou l'irradiation solaire. Après une semaine, ils constatent qu'un grand nombre de composés organiques ont été formés, dont une dizaine d'acides aminés. Ils établissent ainsi que les molécules nécessaires à la vie ont pu être formées dans l'atmosphère primitive régnant à la surface de la Terre.



Harold Urey



Stanley Miller



L'appareil de Miller et Urey

L'état actuel de la chimie prébiotique

Les conditions des expériences de Miller-Urey ont été critiquées et améliorées. De nouvelles hypothèses mettant en avant le rôle des métaux, des minéraux soufrés ou des argiles, sans oublier le rôle possible des sources océaniques chaudes, permettent de mieux cerner les conditions réelles. Les questions sont aujourd'hui plus précises, mais les réponses ne sont pas encore définitives.

La vie pourrait-elle être venue « d'ailleurs » ?

Les conditions des expériences de Miller-Urey sont en partie reproduites dans certains espaces interstellaires et à la surface des comètes. Il est admis que certaines molécules prébiotiques peuvent avoir été élaborées hors de notre planète et l'avoirensemencée lors des périodes d'intense bombardement qui ont suivi sa formation, alors que l'atmosphère primitive était peu dense et ne contenait pas d'oxygène, ce qui les eut consommées au passage. L'hypothèse selon laquelle la Terre a étéensemencée depuis l'espace extérieur s'appuie en partie sur l'étude de certains types de météorites contenant des molécules carbonées et porte le nom de *théorie panspermique*. Il nous faut toutefois tempérer l'ardeur des tenants de cette hypothèse : s'il est probable que des fragments ou des molécules carbonées de petite taille soient venusensemencer la surface terrestre, il a fallu encore de très nombreuses étapes *locales* avant que cette matière première ne soit assemblée pour former les édifices de très grande taille qui caractérisent le vivant. Il ne faut pas perdre de vue que c'est sur Terre que les étapes fondamentales ont eu lieu, quelle que soit l'origine des matériaux.

La chiralité : la vie naît gauchère !



Mains



Tire-bouchon normal et son image

La chiralité est une condition nécessaire – mais non suffisante – à l'apparition et au développement de la vie.

La chiralité

L'observation de la chiralité (du grec *kheir* = main) est immédiate : la main droite est l'image dans un miroir de la gauche et toutes deux ne sont pas superposables. Deux objets qui sont images l'un de l'autre et cependant non superposables sont « chiraux ». Ils forment un couple d'énantiomères. Le corps humain, un tire-bouchon, sont des objets chiraux. Il est possible d'ajouter une propriété fondamentale de ces objets : ils ne possèdent pas de plan de symétrie (sinon il pourrait être pris comme un miroir). Pasteur est le premier, dès 1844, à avoir étudié et expliqué le phénomène de chiralité des substances naturelles.

Chiralité des composés carbonés

Un atome de carbone lié à quatre voisins adopte une géométrie tétraédrique. Si les quatre groupes liés à l'atome central sont différents (sans plan de symétrie), l'atome est chiral, il peut se présenter sous la forme de deux configurations spatiales énantiomères. Les acides aminés naturels de formule générale $C^*(H)(COOH)(NH_2)(R)$ où R est un groupe variable, possèdent ainsi un carbone chiral marqué d'un astérisque.



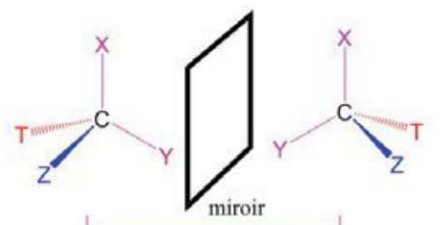
Pasteur et son image en miroir

La chiralité est nécessaire à la vie !

Pour que la vie se propage, il faut que l'ensemble des substances naturelles soit de configuration constante : elles doivent toujours être reproduites à l'identique afin d'être assimilées et utilisées par des organismes différents. Afin d'illustrer le rôle de la chiralité, imaginons une chaîne ordonnée, composée de centres chiraux pouvant être symbolisés par des boules bleues ou rouges. Avec deux boules nous obtenons quatre composés différents possibles. Avec n boules, on peut former ainsi 2^n composés distincts. Dans une enzyme de faible taille, la chaîne d'acides aminés comporte plus de cent unités : est-il possible d'imaginer 2^{100} composés différents ? La seule façon d'obtenir un résultat reproductible, unique, consiste à n'utiliser que des unités d'une seule configuration.

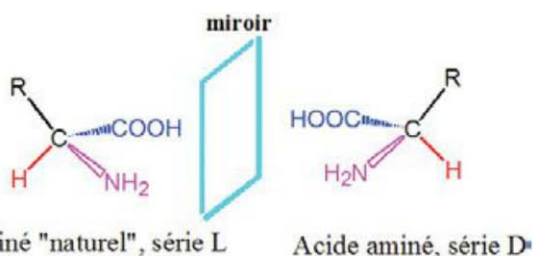
Les acides aminés naturels appartiennent à la seule série appelée « L ». La série D n'est jamais utilisée. Notons que les acides aminés ne sont pas les seules substances chirales dans la nature. Le phénomène est très général. On l'observe également dans le génome : la double hélice de l'ADN est chirale, elle existe sous une forme unique.

Conventions de dessin { — dans le plan de la feuille
— en avant de ce plan
— en arrière de ce plan

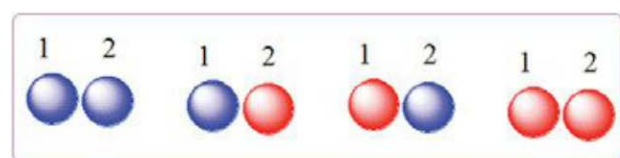


ces deux composés ne sont pas superposables

Composés chiraux



Acides aminés L et D



2^2 composés formés avec deux boules

Retour aux origines !

Rappelons que le phénomène de chiralité est étroitement lié à l'existence même de la vie. Le problème de l'origine de la chiralité des molécules de base du vivant pose un véritable défi aux chimistes et aux biologistes. Ce phénomène est-il général, est-il observé ailleurs que sur Terre ? Il n'est pas clairement établi à l'heure actuelle que des petites molécules carbonées, trouvées dans certaines météorites, possèdent le même léger excès de configuration L que les molécules constituant le vivant. L'origine possible de cette éventuelle dissymétrie pourrait provenir de la lumière polarisée solaire (chirale) qui a initié leur formation. Le même phénomène peut évidemment s'être produit sur Terre. De nombreux travaux sont en cours afin de tester ces hypothèses passionnantes. Pour l'heure, nous ne sommes pas en mesure de vous proposer une réponse définitive. La science chimique n'a pas tout dit, loin s'en faut !



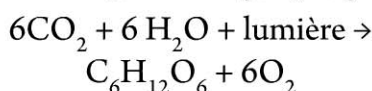
Stromatolithes actuelles

La photosynthèse transforme le gaz carbonique en hydrates de carbone. Apparue avec les premiers organismes vivants, elle a considérablement modifié la surface et l'atmosphère de notre planète.

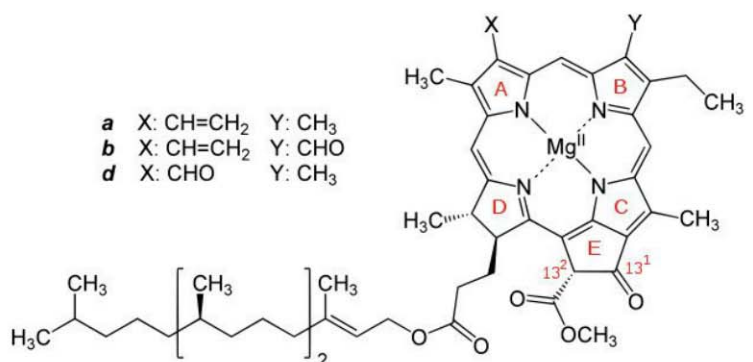
Les plus vieux fossiles d'organismes vivants ont environ 3,5 milliards d'années.

Ce mécanisme, qui est à la base de l'essentiel de la vie sur Terre, consiste à transformer par un procédé enzymatique le gaz carbonique (CO_2) et l'eau en hydrate de carbone $\text{C}(\text{H}_2\text{O})$. S'il reste difficile de préciser dans quelles conditions la photosynthèse s'est développée sur Terre, ses traces sont très anciennes. Les premières formes de vie photosynthétique caractérisée sont des cyanobactéries aquatiques, bleues et vertes, qui ont formé des colonies et, en se développant par couches successives, des stromatolithes. Les cyanobactéries ont lentement produit l'oxygène de notre atmosphère par photosynthèse. On peut encore aujourd'hui observer de telles formations, actives.

La source des produits carbonés utilisés par le vivant est le gaz carbonique CO_2 contenu dans l'atmosphère primitive. Deux grandes voies anaérobies (en l'absence d'oxygène) permettent de le transformer en hydrates de carbone. La première, mineure, est purement chimique et utilise des produits nitrés ou soufrés comme intermédiaires (par exemple dans les sources volcaniques chaudes). L'autre, grande voie, majoritaire, est appelée *photosynthèse*. Elle utilise conjointement l'eau et la lumière comme force motrice. Le bilan simplifié en matière qui conduit au plus courant des hydrates de carbone, le glucose $\text{C}_6(\text{H}_6\text{O})_6$, est :



Structure chimique de la chlorophylle



Ces synthèses utilisent comme catalyseur la chlorophylle qui rend les réactions possibles tout en étant régénérée en permanence. L'oxygène formé s'est lentement accumulé au point de changer la nature de l'atmosphère qui, de réductrice (riche en hydrogène), est devenue oxydante (riche en oxygène).

Découverte de la chlorophylle : Caventou et Pelletier

En 1817, deux pharmaciens, Pierre Joseph Pelletier et Joseph Bienaimé Caventou, isolent la chlorophylle qui est à l'œuvre dans les végétaux. Ils sont également connus pour avoir, entre autres découvertes, isolé la quinine, qui est l'un des médicaments les plus utilisés au monde.



Joseph Caventou

Le cycle de Calvin-Benson

C'est dans les années 1950 que Melvin Calvin et Andy Benson ont décrit le mécanisme du cycle catalytique complet de la synthèse chlorophyllienne. Ce mécanisme est à la base de la formation de la biomasse végétale estimée aujourd'hui à 560 milliards de tonnes, avec un renouvellement annuel de 100 milliards de tonnes. Ce bilan ne tient pas compte des bactéries dont la masse est sans doute supérieure à ces estimations.



Melvin Calvin

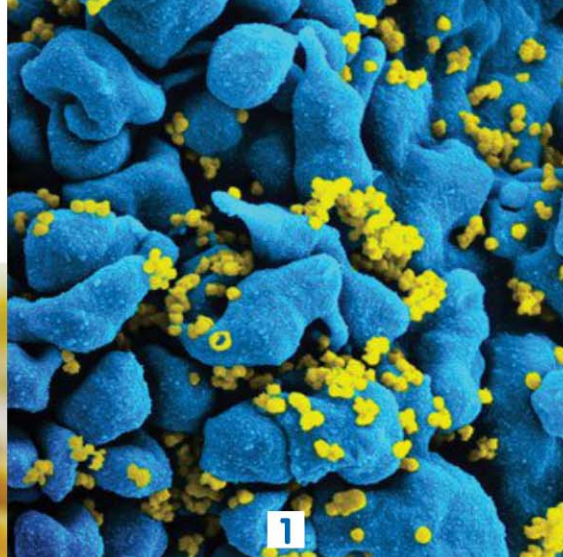
Le gaz carbonique, la meilleure et la pire des choses ?



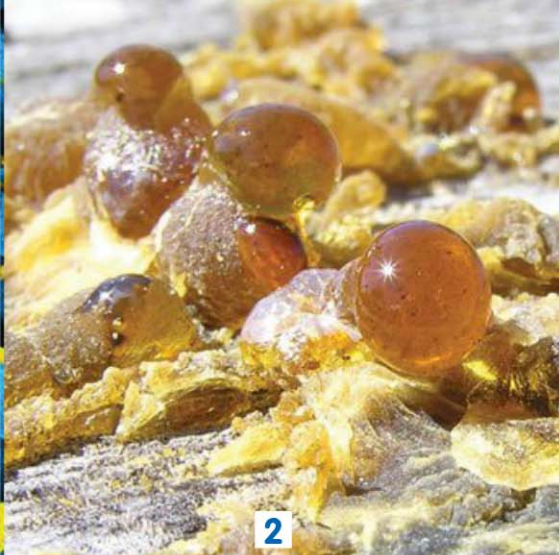
Calvin (à gauche)
et Benson (à droite)

La photosynthèse est la clef de notre existence. Elle met en jeu le rôle crucial du gaz carbonique contenu dans l'atmosphère comme source de composés carbonés pour les végétaux (lesquels composés nourriront toute la chaîne alimentaire). En proportion de leur consommation de gaz carbonique, les végétaux produisent l'oxygène, indispensable à notre vie. Notre existence est donc liée de façon irréversible à celle de la biomasse. Si la synthèse chlorophyllienne ne parvient pas à métaboliser tout le gaz carbonique présent dans l'atmosphère, ce dernier s'accumule contribuant à l'effet de serre, ce qui est le cas aujourd'hui. En revanche, s'il ne restait plus assez de gaz carbonique dans l'atmosphère, la chaîne de la vie s'arrêterait, faute de croissance de la biomasse. Des circonstances voisines ont été rencontrées à plusieurs reprises au cours de l'histoire terrestre, avec à chaque fois des conséquences importantes pour la survie et l'évolution des espèces vivantes.

La chimie est partout



1- Ce **virus** qui peut mettre votre vie en danger (certains virus ne feraient que vous enrhummer) n'est qu'un assemblage de quelques molécules et d'un petit système d'injection intracellulaire. Le chimiste contemporain est en passe d'en produire des modèles. 2- Vous aimez les douceurs pour la gorge ? Le **pin** des Landes ou le **sapin** des Vosges synthétisent les substances qu'il vous faut. 3- Qu'évoque le **soufre** ? La fertilisation des océans par les volcans ? Le dépérissement des forêts sous les pluies acides ? Ou les suspensions buvables soignant certains troubles des voies respiratoires ? 4- Quand vous consommez des **médicaments**, réalisez-vous que l'industrie pharmaceutique évolue avec chaque découverte de la recherche chimique la plus pointue ? 5- Dans cette construction plutôt simple, la **molécule d'ADN**, sont codées les informations dites héréditaires. Faire un homme (ou une autruche), c'est peut-être long... mais c'est simple... ou, au moins, chimiquement descriptible ! 6- Le **penicillium**, moisissure on ne peut plus « naturelle », gâche les citrons, fabrique les meilleurs fromages de Roquefort... et libère la pénicilline, une petite molécule qui vous



2



3



6



7



12



10



11

a peut-être déjà sauvé la vie. 7- Le **pissenlit**, vous le mangez en salade pour sa cellulose ou vous vous intéressez à ses composants diurétiques... mais savez-vous que vous pourriez aussi en extraire du latex ? 8- On consomme la **framboise** pour son acide ascorbique et pour ses substances goûteuses dont une molécule très simple, le formiate d'éthyle. 9- Vous appréciez les bons vins, les bonnes bières ? L'homme néolithique maîtrise les réactions de fermentation du **raisin** depuis des millénaires, ... avec la complicité des bactéries. 10- Dans votre raquette de tennis, votre vélo, votre moto..., la **fibre de carbone**, un matériau récent issu des progrès de la chimie, vous fait bénéficier de propriétés mécaniques que nous envions aux arbres et aux fils de soie des araignées. 11- La chimie peut être polluante ou produire des **gaz de combat**. Vous êtes citoyen ? Usages et mésusages de la science dépendent aussi de vous... 12- Vous aimez les douceurs ou vous roulez au biogaz ? La **canne à sucre** est une usine chimique naturelle au rendement fantastique pour produire des sucres à partir d'eau, de gaz carbonique et de lumière.

Index des noms propres

Les pages indiquées en gras renvoient aux fiches consacrées aux personnages.

A

Achard (F. K.) : 54
Agricola (G.) : 32
Albert le Grand : 29
Alembert (d') : 21
Archimède : 9 ; 159
Aristote : 15 ; 18 ; 26 ; 42
Arrhenius (S.) : 106
Astbury (W.) : 138
Avogadro (L. R. A. C.) : 45 ; 74

B

Bacon (R.) : 27
Barbier (P.) : 118
Bayliss (W.) : 132
Becher (J. J.) : 46
Becquerel (A. H.) : 112
Béguyer de Chancourtois (A.-E.) : 101
Benson (A.) : 175
Bentham (J.) : 59
Berthelot (M.) : 23 ; 96
Berthollet (C. L.) : 65 ; 68 ; 70
Berzelius (J. J.) : 78 ; 84
Blanc (C.) : 77
Bohr (N.) : 128 ; 134
Bolos de Mendès : 22
Boltzmann : 39 ; 117
Boyle (R.) : 43 ; 44 ; 48 ; 52 ; 74
Braconnot (H.) : 80
Bragg (W. L. et W. H.) : 124
Bramante : 33
Broglie (L. de) : 128
Buquet (J.-B.) : 66

C

Calvin (M.) : 175
Cannizaro (S.) : 75 ; 100
Carnot (N. L. S.) : 82 ; 94
Carothers (W. H.) : 140
Cavendish (H.) : 56 ; 66
Caventou (J. B.) : 175
Champion (W.) : 55
Chaptal (J.-A.) : 69

Charles (J.) : 53
Chardonnet (H. de) : 104
Chevalerie (P. A. de la) : 31
Chevreul (M.-E.) : 76 ; 80 ; 90
Clapeyron (E.) : 82
Clausius (R.) : 82 ; 94
Coffinhal (J.-B.) : 64
Colbert (J.-B.) : 52
Condorcet : 53
Corey (E. J.) : 152
Corey (R. B.) : 138
Cram (D.) : 154
Crick (R.) : 103 ; 124 ; 139 ; 147
Crookes (W.) : 114
Curie (M.) : 112 ; 120
Curie (P.) : 120
Curl (R.) : 158
Cyrano de Bergerac : 15 ; 41

D

Dalton (J.) : 71 ; 72 ; 73 ; 74
Davy (H.) : 86
Démocrite : 14 ; 21 ; 41
Descartes (R.) : 13 ; 15 ; 38 ; 48
Diderot (D.) : 21
Diogène Laërce : 19
Döbereiner (J. W.) : 100

E

Empédocle : 13
Eichenmoser (A.) : 144
Eijkman (C.) : 126
Einstein (A.) : 13 ; 129 ; 165
Épicure : 14 ; 39 ; 40

F

Faraday (M.) : 86
Fermat (P.) : 40
Flamel (N. et P.) : 30
Fourcroy (F. de) : 68
Frankland (E.) : 118
Franklin (B.) : 67
Franklin (R.) : 139
Friedel (G.) : 108

Friedman (A.) : 165
Funk (K.) : 126

G

Gahn (J. G.) : 60
Galilée : 13 ; 15 ; 40 ; 44
Gassendi (P.) : 15 ; 39 ; 40
Gay Lussac (L. J.) : 53 ; 70 ; 74 ; 90 ; 100
Gennes (P.-G. de) : 160
Gerhardt (C. F.) : 96
Giordano Bruno : 15 ; 19
Glader (R.) : 87
Glaser (C.) : 50
Goodyear (Charles) : 88
Grignard (V.) : 118 ; 123
Guyton de Merveau : 68

H

Haber (F.) : 122
Haberlandt (L.) : 132
Hancock (T.) : 89
Hayward (N.) : 88
Health (J.) : 158
Heintz (W.) : 76
Heisenberg (W.) : 135
Héraclite : 12 ; 14
Hobbes (T.) : 40
Hodgkin (D.) : 145
Hoffmann (R.) : 145 ; 154
Hofmann (F.) : 89
Hooke (R.) : 44
Hopkins (F. G.) : 126
Hubble (E.) : 165
Hückel (E.) : 136

J

Joblot (L.) : 43
Jung (C.) : 135
Jungfleisch (E.) : 97

K

Kekulé (F.) : 98
Kelvin : 82
Ken'ichi Kukui : 155

Kepler (J.) : 17 ; 40
Kirchoff (G.) : 100
Kirwan (R.) : 66
Kroto (H.) : **158**

L

La Condamine (C.-M. de) : 88
Langevin (P.) : 121
Lavoisier (A. L.) : 46 ; 51 ; 57 ;
59 ; 61 ; **64** ; 68 ; 70 ; 73
Lavoisier (M.-A.) : **66**
Le Bel (J. A.) : 92 ; **102**
Lehmann (O.) : **108**
Lehn (J.-M.) : **156**
Lemaître (G.) : **164**
Lémery (N.) : **50**
Lewis (G. N.) : **130**
Libavius (A.) : **36**
Liebig (J.) : **90**
Lucrèce : **14** ; 39 ; 50
Ludersdorf (F.) : 88

M

Macquer (P. J.) : 70
Marie la Juive : 29
Marggraf (A. S.) : **54**
Mariotte (E.) : 43 ; 44 ; **52** ; 74
Mendeleïev (D. I.) : **100** ; 129
Meyer (L.) : 101
Michel Ange : 33
Michelson (A.) : 13
Miller (S.) : 171
Mitscherlich (E.) : **92**
Monge (G.) : 70
Montaigu (C.) : 49
Morley (E.) : 13

N, O

Natta (G.) : **148**

Néron : 20
Newlands (J. A.) : 101
Newton (I.) : 39 ; 41 ; **48** ; 57
O'Brien (S.) : 158
Oort (J.) : 168
Oparine (A.) : 170
Ostwald (W.) : 122

P

Paccioli (L.) : 159
Paracelse : **34** ; 36 ; 55
Pascal (B.) : 53
Pasteur (L.) : 43 ; **92** ; 172
Pauli (W.) : **134**
Pauling (L.) : 138
Pedersen (C.) : 157
Pelletier (P. J.) : 175
Peyrac (G. de) : 31
Planck (M.) : **116** ; 128
Platon : 15 ; **16** ; 18 ; 159
Pline l'Ancien : **20** ; 23 ; 32 ; 87
Poincaré (H.) : 112
Priestley (J.) : 57 ; **58** ; 61 ; 66
Proust (C.) : 71
Pythagore : 12 ; 16 ; 159

R

Raphaël : 18
Reformatsky (S. N.) : 118
Reinitzer (F.) : 108
Robinson (R.) : 145
Röntgen (W.) : 112
Rouelle (G.-F.) : **50**
Rusznicka (L.) : **142**

S

Saytseff (A.) : 118
Scheele (C. W.) : **60**
Schrödinger (E.) : 128 ; **146**

Scot (M.) : 27
Smalley (R.) : 158
Socrate : 27
Stahl (F. G.) : 46
Starling (E.) : 132
Stoney (G.) : 115
Stuart Mill (J.) : 59
Suzuki Umetaro : 126

T

Thomson (J. J.) : 83 ; 114

U

Urey (H.) : 171

V

van der Weyden (R.) : 7
van Eyck (J.) : 7
van Helmont (J.-B.) : 42
van Helmont (F.-M.) : 42
van Leeuwenhoeck (A.) : 43
van t'Hoff (J. H.) : 92 ; 102
Vauquelin (C.) : 90
Villeneuve (A. de) : 30
Vinci (Léonard de) : 17 ; 33 ;
159
von Doering (W.) : 144
von Guericke (O.) : 44
von Schwab (A.) : 55
Vorländer (D.) : **108**

W, X, Y, Z

Watson (J. D.) : 103 ; 124 ;
139 ; 146
Wilkins (M.) : 139
Wilkinson (G.) : **150**
Wöhler (F.) : **84** ; 91 ; 96
Woodward (R. B.) : 144 ; **154**
Young (A.) : 66
Ziegler (K.) : **148**

Index des matières

A

Acétylène : 96
Acides : 64
Acides aminés : 172
Activation (d'une réaction) : 106
Affinité chimique : 70
Âge du fer : 8
Agriculture : 90
Air (composition) / Atmosphère primitive : 56 ; 58 ; 64 ; 166
Alchimie : 22 ; 26 ; 28
Amidon : 80
Ammoniac (synthèse industrielle) : 122
Analyse chimique : 78
Aromatique (composés) : 98 ; 136
Athanor : 28
Atome de Bohr : 128
Atomisme / Anti-atomisme : 14 ; 40 ; 96

B

Benzène : 98
Big Bang : 164
Biomasse : 174
Bronze : 8

C

Caoutchouc : 88 ; 142
Catalyse : 148 ; 150
Celluloïd : 104
Cellulose : 80
Chimie : 32
Chimie prébiotique : 170
Chimie supramoléculaire : 156
Chiralité : 92 ; 102 ; 172
Chlore : 60
Chlorophylle : 174
Cholestériques (cristaux) : 108
Cinétique : 106
Citronellol : 142
Classification / Classification périodique : 72 ; 100
Code génétique : 146
Collodion : 104

Colorants : 6 ; 8
Combustion : 44 ; 64
Comètes : 168
Conservation de la symétrie des orbitales : 154
Contraceptifs : 132
Corps gras : 76
Corps noir : 116
Cours de chimie (1675) : 50
Cristaux liquides : 108
Cycle de Calvin-Benson : 174

E

Eaux minérales : 68
Électrolyse : 86
Électron : 114
Éléments : 12 ; 18
Énergie d'activation : 106
Énergie quantifiée : 128
Engrais : 90 ; 122
Entropie : 94
Équation de Schrödinger : 146
Ésotérisme : 26
État de transition : 106
Éthylène : 148
Exochimie / Exobiologie : 168

F

Fermentations : 10
Feuillet bêta : 138
Fibres artificielles : 104
Forces de liaison : 48
Formation de la Terre : 166
Fullerène : 158

G

Gaz : 42 ; 60
Gaz (de combat) : 122
Génétique : 146
Glycérides : 76

H

Hélice alpha : 138
Hormones : 132 ; 142
Hydrogénation des alcènes : 150

I

Insaturée (liaison) : 136
Interfaces : 160
Isoprène : 142

L

Liaison chimique : 130 ; 134
Loi de Bragg : 124
Loi des gaz parfaits : 44 ; 52
Loi des octaves de Newlands : 100

M

Masse atomique : 100
Matière molle : 160
Mécanique quantique : 128 ; 134 ; 136
Menthol : 142
Mercure (alchimie) : 32
Mésomérie : 96
Mésophases : 108
Métallurgie : 8
Métaux natifs : 8

N

Nématiques (cristaux) : 108
Nitrocellulose : 80
Nombre d'Avogadro : 74
Nomenclature : 64 ; 68 ; 70 ; 72
Notation chimique : 78
Nucléosynthèse primordiale / nucléosynthèse stellaire : 164
Nylon : 140

O

Œuf de Berthelot : 96
Orbitales atomiques : 154
Organomagnésien (composés) : 118
Organométallique : 118
Origines de la vie : 170
Oxygène : 58 ; 60 ; 170

P

Papyrus de Leyde et Stockholm : 22
Pechblende : 112 ; 120
Phlogistique : 46
Photosynthèse : 174
Polyamides : 140
Polyèdres : 16
Polyéthylène : 148
Polymères : 148
Polypropène (polypropylène) : 148
Principe d'exclusion de Pauli : 134

Propène : 148

Protéines : 138

Proton : 114

Q

Quanta : 116
Quantification : 116
Quinine (synthèse totale) : 144

R

Radioactivité : 112
Radium : 120
Rayons X : 124
Reconnaissance moléculaire : 156
Règle de l'octet : 130
Règles de Woodward et Hoffmann : 144 ; 154
Rhodium : 150

S

Smectiques (cristaux) : 108
Soie artificielle : 104
Soufre (alchimie) : 32
Soupe prébiotique : 168
Spectrométrie de masse : 114
Stéréochimie : 102
Structure tétraédrique du carbone : 102
Substances naturelles : 80
Sucre : 54
Synthèse : 118
Synthèse totale : 144 ; 152

T

Terpènes : 142
Théorie élémentaire : 12
Théorie mécaniste : 38
Théorie standard : 164
Thermodynamique (premier principe/deuxième principe) : 82 ; 94
Tourbillons : 38

U

Urée : 84

V

Viscose (rayonne) : 104
Vitalisme : 84 ; 96
Vitamines : 126
Vitamine B1 : 126
Vulcanisation du caoutchouc : 88

Bibliographie

Ouvrages sur la chimie et son histoire

- Angenault Jacques, *La Chimie, dictionnaire encyclopédique*, 2^e éd., Dunod, 1995.
- Arnaud Paul, *Si la chimie m'était contée*, Belin, 2002.
- Bensaude-Vincent Bernadette & Stengers Isabelle, *Histoire de la chimie*, La Découverte, 2001.
- Crovisier Jacques & Encrenaz Thérèse, *Les comètes, témoins de la naissance du système solaire*, CNRS éd., 1995.
- Cuvier Georges, *Chimie et sciences de la nature, Rapport à l'empereur (Sur le progrès des sciences, des lettres et des arts depuis 1789)*, Belin, 1989.
- Emsley John, *Les éléments chimiques*, trad. de Oxford University Press, Polytechnica, 1993.
- Goupil Michelle, *Du flou au clair ? Histoire de l'affinité chimique*, éd. du CTHS, 1991.
- Lafont Olivier, *D'Aristote à Lavoisier, les étapes de la naissance d'une science*, Ellipses, 1994.
- Lafont Olivier, *De la chimie à l'alchimie*, Ellipses, 2000.
- Langford Cooper H. & Beebe Ralph A., *The development of chemical principles*, Dover Publications, 1995.
- Lavoisier Antoine-Laurent, *Traité élémentaire de chimie* (1789), éd. Jacques Gabay, 1992.
- Lécaille Claude, *L'atome chimère ou réalité – Débats et combats dans la chimie du XIX^e siècle*, coéd. Adapt-Snes / Vuibert, 2009.
- Lestel Laurence, *Itinéraires de chimistes : 1857-2007, 150 ans de chimie en France avec les présidents de la Société française de Chimie*, SFC-EDP éd., 2008.
- Perrin Jean, *Les atomes* (1913), Flammarion, 1991.
- Rosmorduc Jean, *Une histoire de la physique et de la chimie*, Seuil, 1985.
- Vidal Bernard, *Histoire de la chimie*, PUF, 1985.

Sur le Web

- Bram Georges, *Histoire de la chimie* ; cours très complet et documenté, dispensé sur le Web : <http://histoirechimie.free.fr/> ;
- autre site du même auteur : http://www.sciences-en-ligne.com/DIST/Data/Ressources/lic2/chimie/hist_chi/Hist_sommaire.htm
- Les prix Nobel de chimie ; biographies, œuvres, bibliographies : http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/

Pour aller plus loin en chimie et biochimie

- Bachelard Gaston, *Le pluralisme cohérent de la chimie moderne*, Vrin, 1973.
- Bensaude-Vincent Bernadette, *Faut-il avoir peur de la chimie ?*, Seuil, 2005.
- Brack André, *Et la matière devint vivante*, Le Pommier, 2004.
- Dagognet François, *Tableaux et langages de la chimie, essai sur la représentation*, Champ Vallon, 1969.
- de Gennes Pierre-Gilles & Badoz Jacques, *Les objets fragiles*, Plon, 1994.
- Leicester Henry M., *The historical background of chemistry*, Dover Publications, 1956.
- Lehninger Albert L., Nelson David L. & Cox Michael M., *Principles of biochemistry*, Worth Publishers, 2^e éd., 1993.

- Maurel Marie-Christine, *La naissance de la vie, de l'évolution prébiologique à l'évolution biologique*, Dunod, 3^e éd., 2003.
- Metzger Hélène, *Les doctrines chimiques en France, du début du XVII^e à la fin du XVIII^e siècle*, éd. Blanchard, 1969.
- Pasteur Louis, *Écrits scientifiques et médicaux*, Flammarion, 1994.
- Sambursky Samuel, *The physical world of the greeks*, Routledge & Kegan Paul, 1956.
- Sambursky Samuel, *The physical world of late antiquity*, Routledge & Kegan Paul, 1962.
- Schrödinger Erwin, *Qu'est-ce que la vie ?*, Christian Bourgeois, 1996.

Quelques ouvrages traitant de l'alchimie

- Berthelot Marcelin, *Introduction à l'étude de la chimie des Anciens et du moyen âge*, Hermann, 1938.
- Fulcanelli, *Les demeures philosophales* (1930), Tomes I et II, Jean-Jacques Pauvert, 1973.
- Joly Bernard, *Histoire de l'alchimie*, Vuibert-Adapt, 2013.
- Joly Bernard, *Rationalité de la chimie au XVII^e siècle*, Vrin, 1992.
- Valentin Basile, *Les douze clefs de la philosophie*, éd. de Minuit, 1956.

Une sélection d'ouvrages de chimie contemporains (accès difficile)

- Lehn Jean Marie, *Supramolecular chemistry, concepts and perspectives*, VCH, 1995.
- Nguyèn Trong Anh, *Les orbitales frontières, manuel pratique*, InterÉditions/CNRS éd., 1995.
- Nicolaou Kyriacos Costa & Sorensen E. J., *Classics in total synthesis*, VCH, 1996.
- Pauling Linus, *General chemistry* (1947), Dover Publications, rééd., 1988.
- Sevin Alain & Dezarnaud Dandine Christine, *Liaisons chimiques, structures et réactivité*, Dunod, 2006.
- Sevin Alain (dir.), *Chimie Générale*, Dunod, 2012.
- Smith Michael B. & March Jerry, *March's Advanced Organic Chemistry, Reactions, Mechanisms and Structure*, Wiley-Interscience, 5^e éd., 2001.
- Torssell Kurt B. G., *Natural product chemistry, a mechanistic, biosynthetic and ecological approach*, Apotekarsocieten (Société pharmaceutique de Suède), 1997.

Les auteurs, ouvrages didactiques traitant des concepts de la chimie

- Dezarnaud Dandine Christine & Sevin Alain, illustrations de PIEM, *Symétrie m'était contée*, Ellipses, 2007.
- Dezarnaud Dandine Christine & Sevin Alain, illustrations de PIEM, *Histoire des polyèdres, quand la nature est géomètre*, Vuibert, 2009.
- Sevin Alain & Dezarnaud Dandine Christine, illustrations de PIEM, *Des molécules et des hommes*, Ellipses, 2008.
- Sevin Alain & Dezarnaud Dandine Christine, illustrations de PIEM, *Les formes élémentaires de la nature*, Vuibert, 2011.

Crédits iconographiques

Nous indiquons dans cet ordre : page, titre du document, auteur, source, copyright. Les schémas des auteurs sont identifiés « schémas AS ». Les œuvres entrées dans le domaine public sont notées DP. Les licences libres sont repérées par le terme CC (*Creative commons*) après la nom de l'auteur s'il est connu. Quand nous n'avons pu identifier l'auteur initial/le possesseur des droits ou pas obtenu de réponse à la date de parution, nous indiquons DR. Nous remercions les auteurs/institutions qui nous ont accordé gracieusement l'autorisation de publier.

Couverture

Première : de gauche à droite et de haut en bas : chevalet de pompage de pétrole – récolte du raisin en Égypte (fresque de la tombe du chancelier Nakht, Thèbes), photo Matthias Seidel, CC – *L'Alchimiste*, par David Teniers le Jeune, Royal Picture Gallery Mauritshuis, DP – Murex pourpre (détail d'un plancher de bain romain en mosaïque) – *phosphoroscope de Becquerel*, cliché Daniel Lebé, 1997, © Ministère de la Culture, Inventaire général/Collections École PolytechniqueL'X – extrait de *L'Alchimie de Flamel*, par le chevalier Denys Molinier (XVIII^e), © BNF – *Jean Marie Lehn*, ph. M. Picquemal, DR – *Antoine-Laurent Lavoisier et sa femme, Marie-Anne-Pierrette Paulze*, par David, The Metropolitan Museum of Art, © RMN-Grand Palais – fioles – Empédocle (*Chronique de Nuremberg*, Hartman Schedel, 1493), © BNF-gallica – procédé Haber de synthèse de l'ammoniac, Jewish Museum, Berlin, photo JgvBerkel, Wikimedia, DP – *Marie Curie*, mariecurietpe.unblog.fr, DP. **Rabats** : poterie néolithique (détail), coll. privée, prehistoierpierresdememoire.over-blog.com, DP – lapis-lazuli (détail), Afghanistan, photo Ra'ke, Wikicommons, CC – stromatolithes fossiles, Wikimedia, CC. **Quatrième** : masque dit d'Agamemnon (musée archéologique d'Athènes), photo DieBuche, Wikimedia, CC.

p3 : classification périodique des éléments, par Poke2001, Wikicommons, CC.

Chapitre 1

p4 : cf p11 – cf p de couv. – cf p11 – cf p16.

p6 : hyène (grotte Chauvet), photo Carla Hufstelder, Wikimedia, CC – chevaux (Lascaux), Wikimedia CC.

p7 : poterie néolithique, coll. privée, prehistoierpierresdememoire.over-blog.com, DP – carrière d'ocre, (Roussillon), photo auteurs. **p8** : masque (musée archéologique d'Athènes), photo DieBuche, Wikimedia CC – or natif, Wikimedia CC, – argent natif, Wikimedia CC – cuivre natif, photo Jonathan Zander, Wikimedia CC. **p9** : bijou en bronze (musée de Saint-Germain-en-Laye), CC – faux, « La pièce de Chameul », Chevilly (museum des sciences naturelles, Orléans), CC. **p10** : vendanges (tombe du chancelier Nakht, Thèbes), Wikimedia CC – dieu sumérien, CC. **p11** : lapis-lazuli, DR – garance, DR, – Murex, Wikimedia, CC – mosaïque, Wikimedia, CC. **p12** : Pythagore par Raphaël (Musée du Vatican), Wikimedia, CC – *Héraclite* par Raphaël (Musée du Vatican), Wikimedia, CC. **p13** : *Empédocle* (*Chronique de Nuremberg*, Hartman Schedel, 1493), Wikimedia, CC – Les quatre éléments (*Viridarium chymicum*, Daniel Stolz von Stolzenberg, 1624), Wikimedia, CC. **p14** : *Démocrite* par Antoine Coypel, 1692 (Musée du Louvre), 1692, DP. **p15** : *Lucrèce* par Michel Burghers, 1682, DP – *Épicure* par Raphaël (Musée du Vatican), Wikimedia, CC. **p16** : *Platon* par Raphaël (musée du Vatican), Wikimedia, CC – solides platoniciens, Wikimedia CC. **p17** : Le dodécaèdre par Léonard de Vinci (1495), DP – Les planètes et les polyèdres selon Kepler (*Mysterium Cosmographicum*, 1596), Wikimedia, CC. **p18** : *Aristote* par Raphaël (musée du Vatican), Wikimedia, CC. **p19** : Les quatre éléments et quatre qualités, schéma de l'éditeur. **p20** : *Histoire naturelle*, manuscrit du XII^e siècle (abbaye de Saint-Vincent, Le Mans), Wikimedia CC. **p21** : L'éruption du Vésuve par Pierre-Henri de Valenciennes (Musée des Augustins, Toulouse), © photo Daniel Martin. **p22** : papyrus de Stockholm, Berlin, Wikimedia, CC. **p23** : papyrus de Leyde, Wikimedia, CC.

Chapitre 2

p24 : cf p de couv – cf p27 – cf p32 – cf p32.

p26 : *L'Alchimiste*, par David Teniers le Jeune, 1650, Picture Gallery Mauritshuis, Wikimedia, CC.

p27 : *L'Alchimiste* par Brueghel, 1558, Wikimedia, CC – planche extraite de *Amphitheatrum sapientiae aeternae*, par Heinrich Kunrath, 1595, Wikimedia, CC. p28 : *L'apothicaire*, par Pietro Longhi, 1752, Wikimedia, CC – *L'Alchimiste dans son laboratoire* par David Teniers l'Ancien, Wikimedia, CC. p29 : machine à distiller, planche de *Summa perfectionis magisterii*, Jabir Ibn Hayyan, Wikimedia, CC – alambic, extrait de *Mémoires authentiques*, Zosime, repris de *Collection des anciens alchimistes*, Marcelin Berthelot, 1889, DP. p30 : *Nicolas Flamel*, par Balthasar Montcomet, XVII^e, DP – portail de l'église Saint-Jacques-de-la-Boucherie, extrait de *Histoire critique de Nicolas Flamel*, Villain, 1761, Wikimedia CC. p31 : Extrait de *L'Alchimie de Flamel*, par le chevalier Denys Molinier, XVIII^e, Wikimedia CC. p32 : *Paracelse*, par Metsys Quentin, musée du Louvre, Wikimedia, DP – incipit de *Opus chyrurgicum*, Frankfurt am Main, 1565, Wikimedia, CC. p33 : planche d'astrologie médicale extraite de *De summis naturae, mysteriis commentarii*, par Konrad von Waldkirch, 1584, Wikimedia, DP. p34 : buste de Georgius Agricola, Hither et Thither, CC – gravure extraite de *De re metallica*, Wikimedia, CC. p35 : gravure extraite de *De re metallica*, Wikimedia, CC. p36 : *Andreas Libavius*, Wikimedia, CC – reconstitution du laboratoire de Libavius à Rothenburg, Wikimedia, CC. p37 : appareils pour l'analyse et les séparations, extrait de *Alchemia*, 1606, DR. p38 : *René Descartes*, par Frans Hals l'Ancien, © RMN-Grand Palais (Musée du Louvre)/Thierry Le Mage. p39 : tourbillons de Descartes, extrait des *Principes de philosophie*, © Bibliothèque de l'Observatoire de Paris. p40 : *Pierre Gassendi*, par Louis Edouard Rioult, 1846, Wikimedia, CC – aurore boréale, Valentin Gallouedec/Univers-Astronomie.fr, DR. p41 : cratère Gassendi, CC. p42 : *Jean-Baptiste van Helmont* par Mary Beale, Wikimedia, CC – Incipit de *Ternary of paradoxes*, par Van Helmont, DR. p43 : *Jean Baptiste van Helmont et son fils François Mercure*, dans *Ortus medicinae*, Amsterdam, Elsevier, 1648, Wikimedia, CC. p44 : *Robert Boyle*, par Johann Kerseboom, 1689, www.bbk.ac.uk/boyle/Wikimedia, CC – la pompe à air de Robert Boyle, *New experiments... touching the spring of the air*, 1661, Wikimedia, CC. p45 : page de titre de *The Skeptical chymist*, par Robert Boyle, 1661, Wikimedia CC. p46 : *Johann Joachim Becher*, www.uh.edu/engines/Wikimedia, CC – *Georges Ernest Stahl*, www.scs.uiuc.edu/Wikimedia, CC. p47 : la théorie de Stahl, schéma AS – verre becher, Wikimedia, CC. p48 : *Isaac Newton*, par Godfrey Kneller, 1702, National Portraits Gallery, Wikimedia, DP – manuscrit de Newton, DP. p49 : cercle chromatique, d'après Newton, schéma éditeur. p50 : *Nicolas Lémery*, par Pitau, Wikimedia, DP – *Guillaume-François Rouelle*, Wikimedia, DP. p51 : relation acide-base, d'après Lémery, schéma AS – manuscrit d'un cours de Rouelle, Wikimedia, CC. p52 : incipit de *Œuvres de Mariotte*, éd. de 1717, Wikimedia CC – *Colbert présente à Louis XIV les membres de l'Académie Royale des Sciences créée en 1667*, par Henri Testelin, © RMN-Grand Palais (domaine de Versailles). p53 : schématisation de la loi de Boyle-Mariotte, schéma AS. p54 : buste de Sigismond Marggraf, statues-Hither et Thither, CC. p55 : timbre Bundespost, Wikimedia, DP – betterave sucrière, par 4028mdk09, Wikimedia, CC – zinc, © Marco's Scrap Metal/Theodore Gray, periodictable.com, DR. p56 : Caricature de Henry Cavendish, par George Wilson, Wikimedia, DP – Appareil pour isoler et purifier l'hydrogène, Wikimedia, CC. p57 : expérience de Cavendish, Wikimedia, CC. p58 : *Joseph Priestley*, DR – expérience sur l'air, extrait de *Expériences et observations sur différentes espèces d'air*, Joseph Priestley, 1775, DR. p59 : expérience d'électricité, extrait de *A Familiar Introduction to the Study Do Electricity*, Joseph Priestley, 1768, Wikimedia, CC. p60 : gravure représentant Carl Wilhelm Scheele, anonyme, 1887, Wikimedia, CC – gravure extraite du *Traité chimique de l'air et du feu*, Scheele, 1777, Wikimedia, CC. p61 : la pharmacie de Scheele, Wikimedia, CC – scheeelite, Wikimedia, CC.

Chapitre 3

p62 : cf p77 – cf p95 – cf p78 – cf p92.

p64 : *Antoine-Laurent de Lavoisier*, gravure de Louis Jean Desiré Delaistre, d'après un dessin de Julien Leopold Boilly, CC. p65 : laboratoire de Lavoisier, collections du musée des Arts et Métiers/Wikicommons, CC. p66 : *Antoine-Laurent Lavoisier et sa femme, Marie-Anne-Pierrette Paulze*, peints par David, The Metropolitan Museum of Art, © RMN-Grand Palais/image of the MMA – *Œuvres*, Paris, 1862. p67 : *expérience sur la respiration humaine*, dessin de Marie-Anne Lavoisier, 1780, CC. p68 : *Antoine François de Fourcroy*, par Charles-Gabriel Lemonnier, musée d'histoire de la Médecine, université Paris V, Wikimedia, CC. p69 : *Instruction sur les moyens que l'on peut employer pour connoître la qualité des salpêtres*, 1787/BNF – les signatures de Fourcroy et de son imprimeur, *Système des connaissances chimiques et de leurs applications*, Paris, Baudouin, 1801/ Wikimedia, CC. p70 : *Claude Louis Berthollet*, © Science Library – *la Bataille des pyramides*, gravure extraite de A. Hugo, *Histoire des armées françaises de terre et de mer de 1792 à 1833*, tome I, Delloye, Paris, 1835, Wikimedia, CC. p72 : *John Dalton*, peint par Charles Turner, bibliothèque du Congrès, États-Unis ©Phanie – table des éléments, 1806-1807, DR. p73 : notation des composés, extrait de John Dalton,

A New System of Chemical Philosophy, 1808, Wikimedia, CC. [p74](#) : Carlo Avogadro, dessin de C. Sentier, 1856, Wikimedia, CC. [p75](#) : extrait de *Journal de Physique, de Chimie*, 1811, CC. [p76](#) : extrait de *Exposé d'un Moyen de définir et de nommer les couleurs*, Michel-Eugène Chevreul, Paris, Firmin Didot, 1861 – Michel Eugène Chevreul, photographie de Nadar, 1886, Ministère de la culture, La médiathèque de l'architecture et du patrimoine- Base Mémoire, Wikimedia, CC. [p77](#) : *Un dimanche après-midi sur l'île de la Grande Jatte*, Georges Seurat, 1884, Art Institute, Chicago, Wikimedia, CC – détail de *Un dimanche après-midi sur l'île de la Grande Jatte*, Georges Seurat, 1884, Art Institute, Chicago, Wikimedia, CC. [p78](#) : Jöns Jakob Berzelius, par Johan Gustaf Sandberg, National Museum, Stockholm, Wikimedia, CC. [p79](#) : timbre suédois en hommage à Berzelius, DP, lampe de mineur, dite de Berzelius, halslamppost.com, DR. [p80](#) : Henri Braconnot, DR – glucose, schéma AS sur ChemDraw. [p81](#) : motif cellulose et amidon, schéma AS sur ChemDraw. [p82](#) : Nicolas Léonard Sadi Carnot, par Louis-Léopold Bouilly, Wikimedia, CC. [p83](#) : schéma AS – reconstitution du fardier de Cugnot, DR. [p84](#) : Friedrich Wöhler, lithographie, 1856, Wikimedia, CC. [p85](#) : synthèse de l'urée, schéma AS sur ChemDraw – timbre en hommage à Wöhler, Deutsche Bundespost, DP. [p86](#) : Michael Faraday, par Thomas Phillips, Wikimedia, CC – Humphry Davy, par Thomas Phillips, Wikimedia, CC. [p87](#) : cuve à électrolyse, *A Course of Six Lectures in the Various Forces of Water*, 1860, DP. [p88](#) : Charles Goodyear, d'après un tableau de G. A. P. Healy, extrait de *Leading American Inventors*, Georg Iles, 1912, Wikimedia, CC – Monsieur de La Condamine, par Carmontelle, Musée Condé, Château de Chantilly, © RMN-Grand Palais (domaine de Chantilly) / René-Gabriel Ojéda. [p89](#) : vulcanisation, schéma AS sur ChemDraw. [p90](#) : Justus Liebig, Wikimedia, CC. [p91](#) : laboratoire de Liebig, © Liebig museum, DR – réclame Liebig, DR – réclame Viandox (buvard), coll. AP. [p92](#) : Louis Pasteur, par Albert Edelfelt, Musée d'Orsay, Wikimedia, CC. [p93](#) : cristaux énantiomères, Wikimedia, CC – acide tartrique, schéma AS sur Chemdraw. [p94](#) : Rudolf Clausius, par Théo Schafgans, 1889, Wikimedia, CC. [p95](#) : La nébuleuse du crabe, photo Nasa/J. Hester and A. Loll (Arizona State University) – eau glacée, Wikimedia, CC. [p96](#) : Marcelin Berthelot, photo. Paul Marsan, DP. [p97](#) : l'œuf de Berthelot, societechimiquedefrance.fr, DR. [p98](#) : Kekulé von Stradonitz, par J. F. Lehmann, 1890, Munich, Wikimedia, CC – deux structures résonantes, par Kekulé, DP. [p99](#) : isomères du dichlorobenzène, schéma AS sur ChemDraw – trois composés aromatiques, schéma AS sur ChemDraw. [p100](#) : Mendeleïev, photo archives Larousse DR – table de Mendeleïev, publiée en russe, © Observatoire de Paris. [p102](#) : Achile Le Bel et Henricus Van Hoff, par Benjamin Harrow, 1920, Wikimédia, CC. [p103](#) : dessin extrait de *Études de dynamique chimique*, Van't Hoff, 1884, DR – Watson et Crick et leur modèle de l'ADN, © Science Library Photo. [p104](#) : Hilaire de Chardonnet, par Hagley, © Science Library Photo. [p105](#) : fil de toile d'araignée, Wikimedia, CC. [p106](#) : Svante August Arrhenius, Wikimedia, CC. [p107](#) : droite d'Arrhenius, schéma AS. [p108](#) : Otto Lehmann dans son laboratoire à Karlsruhe, 1907, Wikimedia, CC. [p109](#) : exemple de cristaux liquides, Wikimedia, CC – phases des cristaux liquides, Wikimedia, CC

Chapitre 4

[p110](#) : diplôme du prix Nobel de Chimie de 1918, nobelprize.org/Wikimedia, CC – cf p140 – Marie Curie, DP – cf p158.

[p112](#) : plaque avec la trace du cache, 1896, © Science Library Photo – Henri Becquerel dans son laboratoire, National Library of Medicine, Wikimedia, CC. [p113](#) : phosphoroscope de Becquerel, cliché Daniel Lebé, 1997, © Ministère de la Culture, Inventaire général/Collections École Polytechnique. [p114](#) : Joseph John Thomson dans son laboratoire à Cambridge, DR – tube de Thomson, 1897, Science Museum London / Science and Society Picture Library, Wikimédia, CC. [p115](#) : expérience de Thomson, schéma AS. [p116](#) : Max Planck, vers 1930, Wikimedia, CC. [p117](#) : spectre du corps noir, schéma éditeur. [p118](#) : Victor Grignard, 1912, © The Nobel Foundation – Victor Grignard dans son laboratoire de Nancy, extrait de *Centenaire de la naissance de V G (1871-1971)*, par Roger Grignard, pl. X, Audin, Lyon, DR. [p119](#) : réactions avec organomagnésien, schéma AS sur ChemDraw. [p120](#) : Marie Curie vers 1905, DP – Pierre et Marie Curie en 1898, Wikimedia, DP. [p121](#) : Marie Curie avec Albert Einstein, Wikimedia CC – Marie Curie avec sa fille Irène, en 1921, DR. [p122](#) : Fritz Haber, 1905, German Federal Archives/Wikimedia, CC. [p124](#) : Bragg, père et fils, Siris/mithsonian Institution Research Information System/ sirisman.si.edu/sia/image/SIA/2007-0340 [p125](#) : réflexion d'un faisceau incident, schéma AS – cliché de diffraction, Wikimedia, CC. [p126](#) : Kazimierz Funk, Wielka Encycloëdia Pwszechna, Pologne, 1964, vol 4, Wikimedia, CC – Christiaan Eijkman, 1929, www.nobelprize.org/© The Nobel Foundation,– Frederick Gowland Hopkins, DR. [p127](#) : thiamine, schéma AS sur ChemDraw – acide ascorbique, schéma AS sur ChemDraw. [p128](#) : Niels Bohr, © Princeton University/ American institute of physics/SPL/Phanie. [p129](#) : modèle de Bohr, schéma AS – les orbitales atomiques,